

**Keramische Nanokomposite auf Basis von SiOC / HfO<sub>2</sub> und SiCN / HfO<sub>2</sub>:  
Herstellung und Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaft  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

*Doctor rerum naturalium*

(Dr. rer. nat)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Benjamin Papendorf

aus Hannover, Deutschland

Referent: Prof. Dr. Ralf Riedel

Korreferent: Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe

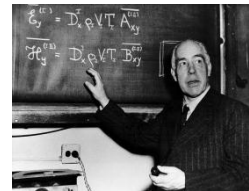
Tag der Einreichung: 12.12.2011

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.2012

Darmstadt 2012  
D 17



Your theory is crazy, but it's not crazy enough to be true.



**(Niels Bohr)**

*Die vorliegende Arbeit ist meinen Eltern gewidmet.*





# Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung.....	1
2	Einleitung .....	4
2.1	Polymer-abgeleitete Keramiken .....	4
2.1.1	Hochtemperatureigenschaften von Polymer-abgeleiteten Keramiken.....	7
2.2	Nanokompositmaterialien .....	11
3	Experimenteller Teil.....	16
3.1	Liste verwendeter Chemikalien .....	16
3.2	Syntheseansätze .....	16
3.3	Processing von Hf-modifizierten Polysiloxanen und Polysilazanen.....	18
3.4	Analytische Methoden zur Charakterisierung.....	21
3.5	Weitere Methoden zur Bestimmung von Materialkennwerten .....	25
4	Ergebnisse und Diskussion .....	29
4.1	SiCN / HfO <sub>2</sub> keramische Nanokomposite.....	29
4.1.1	Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Hafniumalkoxiden mit monomeren Silazanen und Polysilazanen.....	29
4.1.2	Einfluss der Precursorarchitektur auf die Mikrostruktur.....	42
4.1.3	Untersuchung der Polymer-Keramik-Umwandlung von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan .....	51
4.1.4	Untersuchung der Monomer-Keramik-Umwandlung von Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan .....	63
4.2	SiOC / HfO <sub>2</sub> keramische Nanokomposite .....	68
4.2.1	Untersuchung der Polymer-Keramik-Umwandlung von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysiloxan .....	68
4.2.2	Mikrostrukturentwicklung von SiHfOC ab T ≥ 1100 °C.....	87
4.2.3	Synthese von heißgepressten Siliciumoxycarbiden .....	97
4.2.4	Kriechverhalten von SiHfOC-Keramiken.....	106
4.2.5	Korrosionsverhalten von SiHfOC unter hydrothermalen Bedingungen .....	128
4.2.6	Dilatometrie an SiOC und SiHfOC .....	137

5	Zusammenfassung und Ausblick .....	143
6	Anhang .....	147
7	Literaturverzeichnis .....	153
	Abbildungsverzeichnis .....	163
	Tabellenverzeichnis.....	167
	Nomenklatur .....	169
	Danksagung .....	173
	Curriculum Vitae .....	175

## 1 Motivation und Zielsetzung

Nach HENNICKE sind Keramiken anorganische, nichtmetallische Werkstoffe, die in Wasser schwer löslich und zu mindestens 30 % kristallin sind [1]. Die amerikanische Definition hingegen verallgemeinert die Definition der Deutschen Keramischen Gesellschaft und schließt auch Gläser mit ihrer amorphen Struktur sowie anorganische Bindemittel mit ein [2]. Silicium-basierende Keramiken blicken auf eine weit in die Vergangenheit reichende Historie zurück. So wurden die ersten rudimentären Tonkeramiken bereits etwa 24.000 v. Chr. verarbeitet. Besondere Bedeutung hat hierbei das Tonmineral Kaolinit  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ , ein Hauptbestandteil der Porzellanerde. Die schon sehr frühe Herstellung von Tonkeramiken oder auch Gläsern ist angesichts der Tatsache, dass die Erdkruste zu etwa 95 % aus Silicaten besteht, nicht verwunderlich. Auch in der heutigen Zeit haben Si-basierte Keramiken aufgrund ihrer vielfältigen mechanischen und / oder physikalischen Eigenschaften eine große Bedeutung für die Industrie. Im Falle des Siliciumdioxids ist dieses auf dessen hohe Strukturvielfalt und dessen hohe technische Verwertbarkeit zurückzuführen. So wird hochreiner Quarz als piezoelektrisches Material in Form von Oszillatoren zur Frequenzkontrolle bei elektromechanischen Vorrichtungen wie Tonabnehmern oder Quarzuhren eingesetzt. Die vergleichsweise einfache Darstellung von hochreinem Quarz aus amorphem  $\text{SiO}_2$  über eine hydrothermale Synthese gewährleistet die Möglichkeit zur Massenfertigung solcher Piezoaktoren [3]. Auf der anderen Seite kann amorphes Siliciumdioxid aufgrund dessen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten von  $0.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in Kombination mit der hohen Thermoschockbeständigkeit sowie dessen hoher Transparenz für ultraviolette Strahlung in Laborapparaturen und für Photolyse-Experimente als Küvettenmaterial verwendet werden. Technisch bedeutsame nicht-oxidische Si-basierte Keramiken sind Siliciumnitrid und -carbid. Generell sind diese gegenüber Verschleiß beständig und besitzen selbst bei hohen Temperaturen eine enorme Festigkeit, weshalb diese im Motoren- und Turbinenbau oder als Schneidkeramik eingesetzt werden können. Siliciumnitrid kann auch als Kugellagerwerkstoff verwendet werden, was den Verzicht spezieller Schmiermittel ermöglicht. Chemische Widerstandsfähigkeit und hohe Temperaturbeständigkeit ermöglichen den Einsatz dieser Lager auch in aggressiven Medien bis zu 1200 °C [4, 5]. Eine oxidische Sekundärphase in Siliciumnitrid verbessert dessen Oxidationsbeständigkeit, führt unter Umständen aber zu niedriger Festigkeit und Härte insbesondere bei hohen Temperaturen [6, 7]. Nicht-oxidische Werkstoffe sind den Oxidkeramiken hinsichtlich der Sauerstoffbeständigkeit meist unterlegen und können dem steigenden technischen Anspruch nicht in jedem Fall genügen. Die Entwicklung Si-basierter ternärer Keramiken oder Kompositmaterialien stellt somit eine Möglichkeit dar, den wachsenden Anforderungen gerecht zu werden. In den 70er Jahren wurde dann mit den Si-

basierten Polymer-abgeleiteten Keramiken (PDC) eine neue Materialklasse geboren, die als eine der wenigen Syntheserouten den Zugang zu ternären Nichtoxid-Keramiken eröffnete. Insbesondere die Siliciumoxycarbide und Siliciumcarbonitride rückten in den Mittelpunkt des Interesses. So wurde festgestellt, dass Polymer-abgeleitetes SiCN eine herausragende Kriechbeständigkeit und Oxidationsbeständigkeit selbst bei hohen Temperaturen aufweist [8]. Allerdings ist die thermische Stabilität begrenzt, da aufgrund des freien Kohlenstoffs oberhalb von 1400 °C Zersetzung der amorphen Matrix zu SiC und gasförmigen Stickstoff einsetzt [9]. Eine Verbesserung der thermischen und chemischen Stabilität sowie der Kriechbeständigkeit konnte durch die Einbettung von Bor in amorphes Siliciumcarbonitrid zum SiBCN erzielt werden [10-12]. Der Grund für die Erhöhung der thermischen Stabilität wird durch einen kinetischen Effekt erklärt. So sinken die Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff und Stickstoff mit Erhöhung des Bor-Gehaltes und die Selbstdiffusion des Siliciums wird mit Erhöhung des Gehalts an Kohlenstoff verringert. Dieser und weitere Effekte erhöhen die thermische Stabilität von SiBCN auf bis zu 2200 °C in Argon-Atmosphäre. AMKREUTZ et al. haben festgestellt, dass in SiCN Keramiken bereits auf atomarer Ebene eine Phasenseparation vorliegt, was die Stabilität der Matrix hinsichtlich ihrer thermisch induzierten Zersetzung verringert [13]. Der Grund für die verbesserte Stabilität aufgrund einer höheren Unordnung ist die nach WANG et al. erhöhte Aktivierungsenergie der Festkörperreaktion von Si-N-Bindungen mit Kohlenstoff [10]. Eine Dispersion von Zirkoniumdioxid in amorphem Siliciumoxycarbid mit wesentlich verbesserter Hochtemperaturstabilität wurde bereits von IONESCU et al. beschrieben [14]. Auch SAHA et al. berichteten vor kurzem in Analogie dazu über die Herstellung von SiCN / ZrO<sub>2</sub> keramischen Nanokompositen und zeigten, dass mit der Modifizierung eines Polysilazans die Möglichkeit generiert wird, das Viskositätsverhalten zu beeinflussen und in einem bestimmten Temperaturbereich Fasern zu ziehen [15]. Untersuchungen zum Oxidationsverhalten des Zr-modifizierten SiCN zeigen, dass sich die Beständigkeit nach der Auslagerung bei 1350 °C an Luft deutlich verbessert [16]. Dennoch ist gerade die Verwendung von Zirkoniumdioxid als dispergierte Phase aufgrund der niedrigen Übergangstemperatur von der monoklinen in die tetragonale Modifikation kritisch. Diese Problematik kann durch die Verwendung von Hafniumdioxid umgangen werden, welches ein ähnliches Eigenschaftsprofil aufweist. Allerdings liegt die m-t-Phasenumwandlungstemperatur im direkten Vergleich ( $T[\text{HfO}_2] \approx 1700^\circ\text{C}$ ) [17] einige hundert Grad höher ( $T[\text{ZrO}_2] \approx 1170^\circ\text{C}$ ). Der Unterschied zwischen der Temperatur für die m-t-Phasenumwandlung (beim Aufheizen) und der t-m-Phasenumwandlung (beim Abkühlen) ist deutlich geringer als beim ZrO<sub>2</sub>. Der Temperatur-Hysteresis-Effekt ist bei HfO<sub>2</sub> damit deutlich geringer ausgeprägt als beim ZrO<sub>2</sub>. Der Verlauf beider Kurven ist ähnlich, die Temperaturdifferenz aber deutlich voneinander unterschieden:  $\Delta T[\text{HfO}_2] = 40^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$  und  $\Delta T[\text{ZrO}_2] = 150^\circ\text{C} -$

200°C [18, 19]. Werden die prozentualen Dichteänderungen während der Phasenumwandlung gemessen, so sind diese für das Hafniumdioxid mit 2.5 % bis 3.4 % [17] deutlich geringer als für das Zirkoniumdioxid mit 5 % bis 7.5 % [17]. Das impliziert wiederum, dass die Volumenexpansion und die Scherverformung für Erstgenanntes geringer sind als für Letztgenanntes. Die bei einem Phasenübergang deutlich geringere Volumenexpansion bei  $\text{HfO}_2$  führt somit zu einer geringeren Belastung des Materials.

Das primäre Ziel dieser Arbeit war nun die Synthese keramischer  $\text{SiOC}$ - und  $\text{SiCN}$ -Nanokomposite mit homogen dispergiertem Hafniumdioxid über die Polymerpyrolyse. Die Untersuchung der Polymer-Keramik-Umwandlung als auch die Charakterisierung der keramischen Nanokomposite war ebenso ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Die gezielte Inkorporation des Übergangsmetalls in die amorphe Matrix sollte wesentlich zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils der Komposite beitragen. HOMENY et al. zeigen, dass durch die Substitution von Sauerstoff in Oxycarbid-Gläsern durch ein Atom höherer Valenz wie Kohlenstoff oder Stickstoff die thermo-mechanischen Eigenschaften wie Vickers-Härte oder Bruchzähigkeit und E-Modul erhöht werden, was durch ein stärker verzweigtes Netzwerk erklärt wird [20, 21]. Ähnlich kann womöglich durch den Einbau eines Übergangsmetalls mit hoher Koordinationszahl ( $\text{KZ} = 7, 8$ ) das amorphe Netzwerk verfestigt werden, was bereits allgemein von ZACHARIASEN beschrieben worden ist [22]. Um das Potential der keramischen Nanokomposite für Hochtemperaturanwendungen abzuschätzen, werden weitere Kenndaten ermittelt. Im Motoren- und Turbinenbau führt eine Steigerung der Betriebstemperatur zu einer Erhöhung des thermodynamischen Wirkungsgrads und somit zu einer Verringerung der  $\text{CO}_2$  Emissionen. Die Insertion von Hafniumdioxid als hochtemperaturstabile Phase kann auch zu einer Heraufsetzung der Kristallisations- und Temperaturbeständigkeit von  $\text{SiOC}$  und  $\text{SiCN}$  führen und womöglich einen Einsatz des Werkstoffs in Turbinen ermöglichen. Sind die Bauteile einer hohen thermischen Belastung ausgesetzt, so ist deren Kriechverhalten von entscheidender Bedeutung für das Versagen des Bauteils. Ähnlich wie im Fall des  $\text{SiBCN}$  wird durch die Dispersion von nanopartikulärem Hafniumdioxid womöglich eine Verbesserung der Kriechbeständigkeit erreicht. Auch die Beständigkeit der Materialien gegenüber einem korrosiven Medium spielt in diesem Zusammenhang eine Rolle. Unter diesem Aspekt wird in dieser Arbeit erstmals die hydrothermale Korrosion von  $\text{SiHfOC}$  diskutiert. Auch wenn die Eigenschaften an monolithischem Material bestimmt werden, so ist in naher Zukunft eine Applikation als (Umwelt-)Schutzschicht geplant. Eine häufige Ursache für deren Versagen ist die Diskrepanz der Ausdehnungskoeffizienten von Beschichtung und Substrat, da es dann zur Rissbildung oder Ablösung einer Schicht kommen kann. Die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgt daher ebenso im Rahmen dieser Arbeit.

## 2 Einleitung

Zu Beginn erfolgt eine kurze Beschreibung über die historische Entwicklung der Polymer-abgeleiteten Keramiken. Im Anschluss daran werden die wichtigsten Verfahren zur Herstellung der Polymere und deren Modifizierung angegeben. Die Mikrostrukturentwicklung der ternären Keramiken ausgehend von Polysilazanen und –siloxanen und deren Hochtemperaturverhalten wird ebenfalls thematisiert.

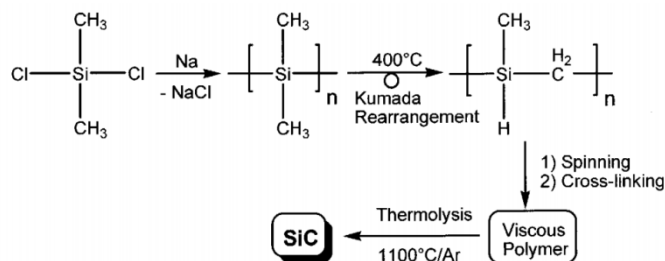
### 2.1 Polymer-abgeleitete Keramiken

Die Geschichte der Polymer-abgeleiteten Keramiken (PDC = Polymer-derived ceramic) beginnt in den 60er Jahren. AINGER und HERBERT haben  $P_3N_5$  über eine molekulare Vorstufe (Polyphosphornitridchlorid) hergestellt. Die Synthese einfacher binärer Verbindungen wie Aluminium- oder Bornitrid gelang POPPER ebenfalls über einen polymeren Precursor [23]. Historischen Ursprungs ist auch die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid zum entsprechenden Imid, was sich nach Pyrolyse zum  $Si_3N_4$  zersetzt:



Die Struktur des Imids als auch der Reaktionsmechanismus wurde von MUKHERJEE et al. im Detail beschrieben und die thermische Zersetzung zum Siliciumnitrid von GLEMSER et al. untersucht [24]. Zu Beginn der 50er Jahre wurde die Synthese von Polysilazanen (kurz: PSZ) über Chlorsilane von SCHUMB et al. beschrieben [25]. Noch heute ist die Darstellung von PSZ über die Ammonolyse von Chlorsilanen üblich. Die Herstellung von PSZ erfolgt damit analog zu der von Polysiloxanen, bei welchen eine Hydrolyse der Chlorsilane erfolgt [26-29]. Die PSZ erlauben die Durchführung eines CVD Verfahren zum Beispiel zur Herstellung von Siliciumnitrid. Auch die Darstellung von Siliciumnitrid in Form von Fasern war gelungen [30]. Ähnlich den Polysiloxanen können durch den Einsatz unterschiedlich hoch funktionalisierter Chlorsilane entweder einfache Dimere, lineare Ketten, Zyklen oder 3D-Netzwerke aufgebaut werden. So wird zur Herstellung von  $SiC(N)$  aus der Gasphase vielfach das Hexamethyldisilazan (HMDS) eingesetzt, dass über die Ammonolyse von Chlortrimethylsilan gewonnen wird. Die Struktur und Stöchiometrie des PSZ kann durch die Verwendung unterschiedlicher Chlorsilane gezielt beeinflusst werden. Dieses wiederum kann zur Einstellung der elementaren Zusammensetzung des  $SiCN$  ausgenutzt werden. Die Synthese von Polysiloxanen ist in mannigfaltiger Weise möglich und wurde von ABE und CHOJNOWSKI bereits detailliert beschrieben [31, 32]. Zwei mögliche Routen sind entweder

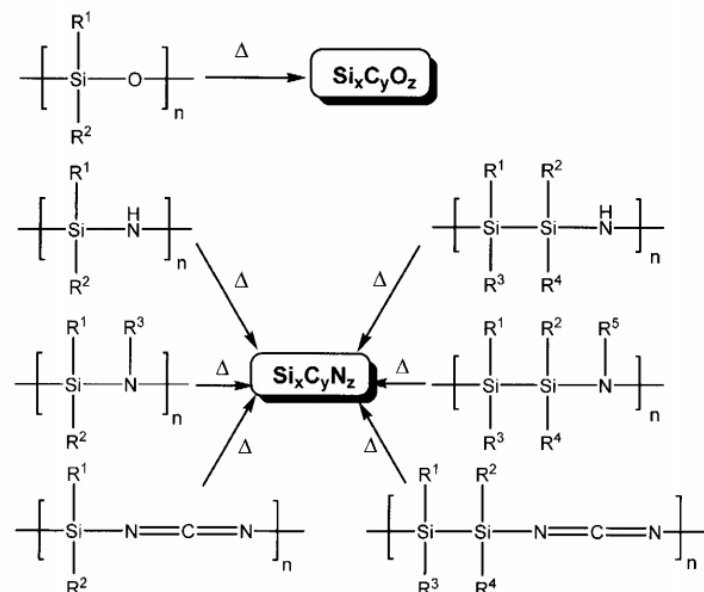
die Polykondensation von linearen,  $\alpha$ - $\omega$ -funktionalisierten Oligosilanen oder die Ringöffnungspolymerisation (ROP) cyclischer Silylether. Im ersten Fall erfolgt die Darstellung zum Beispiel über eine Na/K WURTZ-Kupplung von Dimethyldichlorsilan zum Dodecamethylcyclohexasilan. Über eine Vielzahl möglicher Chlorierungsreagenzien wie  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{SnCl}_4$  werden die cyclischen Silane dann geöffnet und entweder durch Hydrolyse oder katalytisch mittels Triethylamin zum linearen Polysiloxan umgesetzt. Eine andere Möglichkeit ist die (kationische) Ringöffnung cyclischer Silylether unter stark aciden Bedingungen bei Verwendung von Trifluorsulfonsäure. Im technischen Maßstab werden die Organylchlorsilane nach ROCHOW und MUELLER durch oxidative Addition von Methylchlorid an Silicium in Gegenwart von Kupfer gewonnen [33]. Die zuvor beschriebene Polykondensation über Silantriole erlaubt auch die Darstellung von Polysilsesquioxanen  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  mit einer käfigartigen Netzwerkstruktur. Aufgrund dessen führt die Pyrolyse von Polysilsesquioxanen zu Siliciumoxycarbiden zu besonders hohen keramischen Ausbeuten. YAJIMA et al. verwendeten Polycarbosilane als Precursoren zur Darstellung von hochreinem Siliciumcarbid (**Abbildung 2-1**). Die Herstellung der keramischen Materialien über eine Polymer-Route erlaubt zum Beispiel die Darstellung von Fasern.



**Abbildung 2-1:** YAJIMA-Prozess zur Darstellung von Siliciumcarbid. Im Gegensatz zur Festkörpersynthese erlaubt die Polymer-Route die Herstellung von Fasern [8].

Im Gegensatz zur traditionellen Festkörpersynthese gelingt außerdem die Darstellung amorpher, ternärer Verbindungen wie  $\text{SiOC}$  oder  $\text{SiCN}$  über eine polymere Vorstufe. In den 70er Jahren haben VERBEEK et al. systematisch über Polysilazan abgeleitete, amorphe  $\text{SiCN}$ -Fasern hergestellt, die nach der Thermolyse in ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$  –  $\text{SiC}$  Komposit überführt worden sind. Abhängig vom chemischen Aufbau des Rückgrats der Polymere ist eine große Bandbreite an keramischen Materialien zugänglich. So kann zum Beispiel durch den Einsatz von Polytitanocarbosilanen  $\text{Si-Ti-C}$  hergestellt werden. Aber auch quaternäre Verbindungen wie  $\text{SiAlOC}$  oder  $\text{SiBCN}$  sind zugänglich. Insbesondere die Bor-modifizierten Polysilazane weisen nach ihrer Pyrolyse eine exzellente thermische und oxidative Beständigkeit auf. Die chemische Varietät der Polymere hat auch maßgeblich Einfluss auf die elementare Zusammensetzung und somit der Eigenschaften der entstehenden Keramik. Die Darstellung von  $\text{SiOC}$  und  $\text{SiCN}$  ist über eine Vielzahl von Polymeren zugänglich (**Abbildung 2-2**). Im

Gegensatz zum nicht-oxidischen SiCN wurde das SiOC zu Beginn nicht über eine polymere Vorstufe hergestellt. Die Bildung von metastabilem, ternärem SiOC wurde erstmals Ende der 70er Jahre nach der Oxidation von SiC beobachtet, obwohl kein direktes Phasengleichgewicht zwischen SiO<sub>2</sub> und SiC existiert. Die durch die Oxidation gebildete Schicht von SiO<sub>2</sub> wurde im Detail von PAMPUCH et al. untersucht und für die hohe Oxidationsbeständigkeit des SiC verantwortlich gemacht. Insbesondere an der Grenzfläche zwischen Substrat und Oxidschicht konnte eine zusätzliche amorphe, ternäre Siliciumoxycarbid-Schicht beobachtet werden [34-36]. Die über Polycarbosilane abgeleiteten Nicalon SiC-Fasern zeigen herstellungsbedingt auch die Präsenz einer amorphen Schicht, bestehend aus Siliciumoxycarbid an den Grenzflächen zwischen den einzelnen SiC Kristalliten [37]. Weiterführende Arbeiten über die Synthese von Siliciumoxycarbiden mittels Sol-Gel Prozess erfolgten von PANTANO und BELOT und beschrieben die Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung der Mikrostruktur des entstehenden SiOC über eine Modifizierung der molekularen Precursoren [38-42].



**Abbildung 2-2:** Die PDC-Route zur Darstellung von amorphem SiCN und SiOC. Der unterschiedliche Aufbau der einzelnen Polymere führt zu einer anderen Mikrostruktur. Die elementare Zusammensetzung kann vor allem durch die Seitenketten R beeinflusst werden [8].

Auch im Fall der Siliciumcarbonitride beeinflusst die Zusammensetzung des Precursors wesentlich dessen Mikrostrukturentwicklung. Wie von IWAMOTO et al. gezeigt, kann auch die Kristallisationstemperatur des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auf 1500 °C erhöht werden, wenn das atomare Verhältnis C/Si etwa 0.53 bis 1.13 beträgt. Dies ist etwa 300 °C höher als in kohlenstoff-freiem SiN [43]. Werden Polysilazane als Precursor zur Darstellung des SiCN verwendet, so besteht dieses Material bis etwa 1300 °C hauptsächlich aus gemischten Bindungen SiC<sub>x</sub>N<sub>4-x</sub>. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird zunächst eine Phasenseparation initiiert und



anschließend kommt es zu einer carbothermischen Reaktion des segregierten Kohlenstoffs mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter Bildung von Stickstoff und  $\beta\text{-SiC}$ . Die Ausgasung des Stickstoffs führt zu einem deutlichen Massenverlust und erhöhter Porosität im Material. Wird unter diesen Bedingungen die Temperatur auf  $1846\text{ }^\circ\text{C}$  weiter erhöht, so kommt es zur direkten Zersetzung des Siliciumnitrids in die Elemente. Das freigewordene Silicium verdampft oder reagiert, falls vorhanden, mit freiem Kohlenstoff zum Siliciumcarbid. Werden Polysilylcarbodiimide als Precursor zur Herstellung von SiCN verwendet, so liegen im Material nach der Pyrolyse keine gemischten Bindungen vor, sondern ein Zwei-Phasen-System, in dem freier Kohlenstoff in amorphem Siliciumnitrid dispergiert ist. Bei Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf etwa  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  wird durch eine carbothermische Reaktion zunächst amorphes Siliciumcarbid gebildet, welches dann kristallisiert [8, 43].

### 2.1.1 Hochtemperatureigenschaften von Polymer-abgeleiteten Keramiken

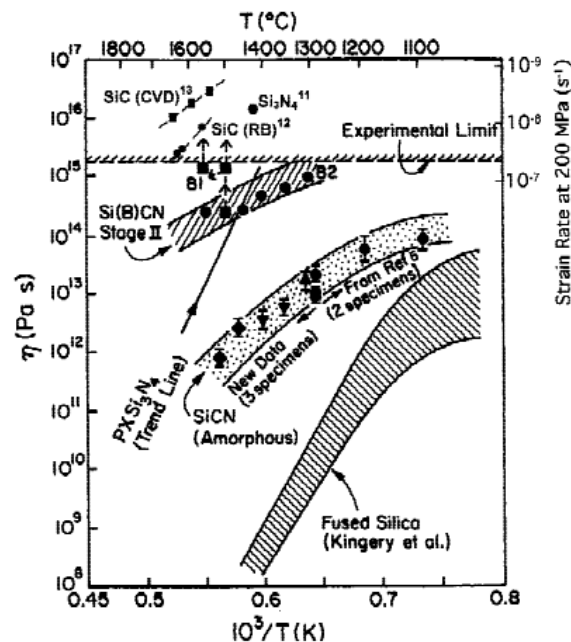
Die über eine Polymer-Route hergestellten ternären Siliciumoxycarbide und –carbonitride sind bis zu hohen Temperaturen röntgenamorph. So setzt zum Beispiel die Kristallisation von  $\beta\text{-SiC}$  und turbostratischem Kohlenstoff erst bei Temperaturen jenseits von  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  ein [44]. Somit weisen PDCs hinsichtlich ihrer Struktur Parallelen zu Gläsern auf, die ebenso ein amorphes Netzwerk ohne Fernordnung ausbilden. Im Gegensatz dazu kristallisiert amorphes Silica jedoch bereits bei Temperaturen um  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  unter Bildung von Cristobalit. Generell ist anerkannt, dass durch den Einbau von carbidischem Kohlenstoff die Kristallisationsresistenz deutlich erhöht wird. Bei einem glasartigen Zustand handelt es sich um einen metastabilen Zustand, der in den beständigen (energieärmeren) kristallinen Zustand überzugehen versucht, weshalb Gläser bei Erwärmen („Tempern“) unterhalb ihres Erweichungspunktes kristallisieren („entglasen“) [33]. Im Fall der ternären Keramik SiOC wurden viele Studien durchgeführt, um deren thermodynamische Stabilität mit denen der kristallinen, binären Phasen und freiem Kohlenstoff zu untersuchen [45, 46]. Kalorimetrische Messungen zur Bestimmung der Lösungswärme in geschmolzenem Oxid zeigen (**Tabelle 2-1**), dass die Keramiken eine negative Bildungsenthalpie (ca.  $-50\text{ kJ mol}^{-1}$ ) hinsichtlich der kristallinen Komponenten besitzen [47]. Die hohe Kristallisationsbeständigkeit des Siliciumoxycarbids ist hiermit nicht allein auf einen kinetischen Effekt zurückzuführen, sondern auch auf die thermodynamische Stabilität der Matrix. WAGSTAFF et al. bestimmte die Aktivierungsenergie der intrinsischen Kristallisation von amorphem Silica zu etwa  $134\text{ kcal } \times \text{ mol}^{-1}$  [48]. Im Gegensatz dazu ist für das Polysilylcarbodiimid-abgeleitete SiCN die Enthalpie bezogen auf die kristallinen Phasen SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und C im Rahmen des Fehlers nahezu null.

**Tabelle 2-1:** Standardbildungsenthalpie aus den Elementen bzw. aus den kristallinen, binären Verbindungen und Kohlenstoff ( $\text{SiO}_2$  und SiC für SiOC;  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und SiC für SiCN) für eine SiCN und zwei SiOC Keramiken, jeweils pyrolysiert bei 1100 °C in inerter Atmosphäre [47].

	Zusammensetzung [mol-%]			$\Delta H_f$ aus den Elementen bei 25 °C [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H$ aus den binären Verbindungen und Kohlenstoff bei 25 °C [kJmol <sup>-1</sup> ]
$\text{Si}_1\text{O}_{1.1}\text{C}_{0.73}$	$\text{SiO}_2$	SiC	C	$-242 \pm 3.6$	$-53.9 \pm 3.6$
	43.10	34.98	21.92		
$\text{Si}_1\text{O}_{0.72}\text{C}_{2.10}$	$\text{SiO}_2$	SiC	C	$-149.9 \pm 4.4$	$-51.9 \pm 4.4$
	14.73	25.97	59.30		
$\text{Si}_1\text{C}_{2.80}\text{N}_{1.20}$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	SiC	C	$-50 \pm 6.4$	$-2.8 \pm 6.4$
	14.30	4.80	80.90		

Dieses impliziert zunächst eine geringere Kristallisationsstabilität des SiCN relativ zu der des SiOC. Allerdings führt auch in diesem Fall die kinetische Stabilität (einer hohen Aktivierungsenergie entsprechend) zu einer geringen Tendenz der Auskristallisierung der beteiligten Phasen. Die hohe Kristallisationsresistenz und thermische Stabilität der Polymer-abgeleiteten Keramiken macht deren Einsatz als thermisch belastbare Bauteile oder Schutzbeschichtungen möglich. Ein entscheidender Faktor stellt dann unter anderen die Kriechbeständigkeit des Materials dar. Das Kriechverhalten von Polymer-abgeleiteten Keramiken ist bis heute dennoch nur im Ansatz untersucht. Durch die Entwicklung von Pyrolysegasen in Kombination mit der hohen Schrumpfung des Materials während der Keramisierung, ist eine Herstellung dichter und defektfreier Keramiken schwierig. Abhilfe können die Verwendung von aktiven wie passiven Füllern [49-51] als auch die Verwendung druckassistierter Techniken schaffen. Die Porosität beeinflusst maßgeblich das Kriechverhalten des Materials, da es durch die Aufgabe der Belastung zunächst zu einer Verdichtung unter gleichzeitiger Verformung desselben kommt. RAJ entwickelte ein mathematisches Modell, das eine separate Beschreibung der Dehnung erlaubt, die zum einen auf eine Verdichtung oder das eigentliche Kriechen zurückzuführen ist [52]. AN et al. untersuchten bereits Ende der 90er Jahre die Kriechbeständigkeit des SiCN bis zu 1280 °C [53]. Polykristallines Siliciumnitrid enthält durch die Verwendung oxidischer Sinteradditive an den Korngrenzen eine amorphe Glasphase, die im Allgemeinen die mechanischen Eigenschaften wie Härte oder Kriechbeständigkeit negativ beeinflusst. Im Gegensatz dazu lassen sich Siliciumcarbonitride durch eine polymere Vorstufe nahezu frei von Sauerstoff herstellen. Die gemessenen Kriechraten waren deutlich geringer als die für das als Referenz herangezogene amorphe Silica, aber höher als für kristallines Siliciumnitrid, was durch den anderen Kriechmechanismus bedingt ist. Das vermessene SiCN wurde nach der

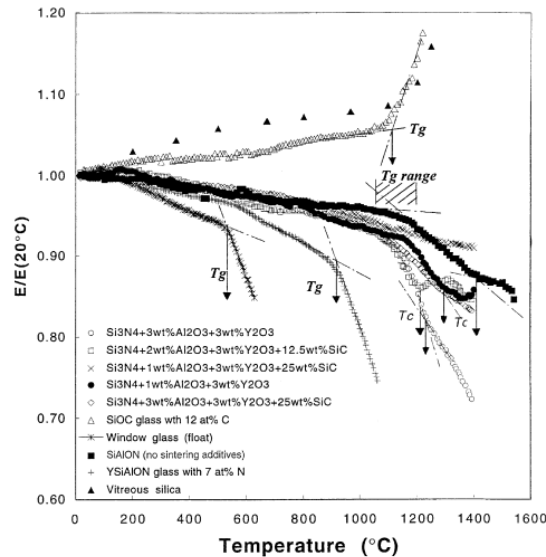
Formgebung drucklos pyrolysiert, wodurch eine Restporosität nicht ausgeschlossen werden konnte. Um den Einfluss der Porosität auf die Kriechraten zu verringern, wurden diese erst nach der maximal erreichbaren Verdichtung von  $2.3 \text{ g cm}^{-3}$  zur Bestimmung weiterer Parameter wie der Viskosität herangezogen. RIEDEL et al. haben das Kriechverhalten von SiBCN untersucht, wobei sich eine signifikante Verbesserung der Kriechbeständigkeit gegenüber dem nicht modifizierten SiCN zeigte [54]. In **Abbildung 2-3** ist die aus den Daten berechnete Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Materialien gezeigt und verdeutlicht die hohe Performance dieser Materialien. Ein ähnliches Kriechverhalten wurde analog für das SiOC detektiert [55]. Weiterhin ist bekannt, dass durch die Präsenz von freiem Kohlenstoff die Kriechbeständigkeit gegenüber stöchiometrisch aufgebautem SiOC noch einmal erhöht wird [56].



**Abbildung 2-3:** Viskosität und Kriechraten für Si(B)CN und Referenzmaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur [54].

Die Darstellung dichter ternärer Keramiken durch druckassistierte Techniken [57] bedarf der Kenntnis der Glasübergangstemperatur. Oberhalb dieser Temperatur kann eine Verdichtung durch viskoses Fließen erfolgen. Eine Methode zu dessen Bestimmung kann durch die Bestimmung des E-Moduls erfolgen. In **Abbildung 2-4** ist das E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Die Entwicklung des E-Moduls von SiOC und amorphem Silica verläuft sehr ähnlich. In beiden Fällen ist ein monotoner Anstieg festzustellen, der bis etwa 1100 °C nur leicht erfolgt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur steigt das E-Modul jedoch deutlich an, was ROUXEL et al. mit dem Erreichen der Glasübergangstemperatur erklären [58]. Der monotone Anstieg des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit der Temperatur

von amorphem Silica ist bis heute ohne Erklärung und wurde bereits von McSKIMIN beobachtet [59]. Da Siliciumoxycarbide dasselbe Verhalten zeigen, kann die Theorie von DIENES widerlegt werden, dass der Anstieg des E-Moduls auf den niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen ist [60].



**Abbildung 2-4:** Temperaturabhängigkeit des E-Moduls für Siliciumoxynitride und -nitrid. Zusätzlich sind die E-Modul-Werte für SiOC und amorphes Silica gezeigt [61].

Neben der Kriechbeständigkeit ist aber auch die thermische Ausdehnung von PDCs von elementarer Bedeutung. Durch ihr hohes Potential bezüglich Korrosions- oder Oxidationsbeständigkeit ist eine Verwendung als Umweltschutzschicht naheliegend. Eine wesentliche Voraussetzung für einen solchen Einsatz ist die Übereinstimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und keramischer Schicht. Andernfalls kann es aufgrund entstehender Spannungen zur Ablösung oder zu Rissen in der Schicht kommen. ROUXEL et al. untersuchten bereits die thermische Ausdehnung für stöchiometrisches SiOC ohne freien Kohlenstoff [58] und bestimmten mittels Dilatometrie den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu  $3.12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis zu 800 °C. Bei Erhöhung der Temperatur wird hingegen eine Längenkontraktion festgestellt, die auf eine weitere Verdichtung des pyrolysierten SiOC zurückzuführen ist.

## 2.2 Nanokompositmaterialien

Generell wird unter dem Begriff „Nanokomposit“ ein Material verstanden, in welchem zumindest eine beteiligte Phase in ihren Dimensionen eine Größe von 100 nm nicht überschreitet [62]. In Analogie zu den Mikrokompositen werden diese je nach Beschaffenheit der Matrix in drei unterschiedliche Kategorien eingeteilt [63]:

- i. Keramische Nanokomposite (CMNC: „Ceramic Matrix Nanocomposites“)
- ii. Metallische Nanokomposite (MMNC: „Metal Matrix Nanocomposites“)
- iii. Polymere Nanokomposite (PMNC: „Polymer Matrix Nanocomposites“)

Die ersten keramischen Nanokomposite wurden bereits in den 70er Jahren zur gezielten Variation des piezoelektrischen Effekts hergestellt [64]. Wie NAN et al. zeigen, hat die Partikelgröße und deren Anordnung bei elektrokeramischen Kompositen einen starken Einfluss auf die Domänenkonfiguration [65]. So kann eine ferromagnetische Komponente letztlich allein durch die Reduktion der Partikelgröße zu einem paramagnetischen Verhalten gelangen [66]. KAMIGAITO berichtete, dass sich die physikalischen Eigenschaften von Partikeln ändern, sobald diese eine kritische Größe unterschreiten (siehe Tabelle 2-2) [67].

**Tabelle 2-2:** Kritische Partikelgröße nach KAMIGAITO, bei welcher signifikante Änderungen der Eigenschaften von Nanokompositen zu detektieren war.

Eigenschaften	Kritische Partikelgröße / nm
Katalytische Aktivität	< 5
Magnetische Hysteresekurve (hart / weich)	< 20
Brechungsindex	< 50
Festigkeit / Härte / Plastizität	< 100

Die Darstellung keramischer Nanokomposite spielt eine zentrale Rolle zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe. Deren hohe chemische und thermische Stabilität als auch deren gute Abriebsbeständigkeit stehen einer hohen Sprödigkeit gegenüber. Die Bruchzähigkeit von Keramiken kann durch die Einbringung von Energie aufnehmenden Nanopartikeln wie Whiskern oder Fasern verbessert werden. Dabei kommt es zu den klassischen Verstärkungsmechanismen wie Rissüberbrückung oder -ablenkung, die das kritische Risswachstum unterbinden. Dieser Effekt wird eindrucksvoll bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{ZrO}_2$  keramischen Nanokompositen bestätigt, wo eine Zunahme der Bruchzähigkeit auf bis zu  $10 \text{ MPam}^{1/2}$  festgestellt worden ist (zum Vergleich, nicht

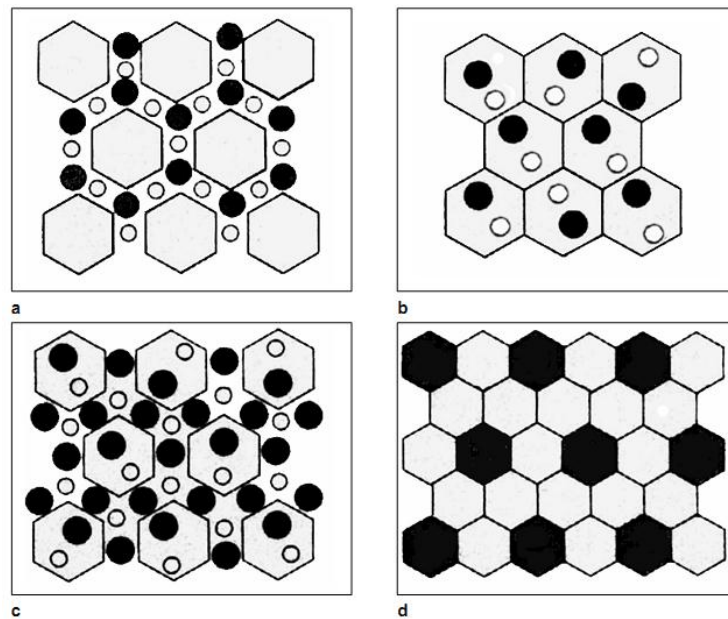
modifiziertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weist eine Bruchzähigkeit von 3 bis 5  $\text{MPam}^{1/2}$  auf) [68]. In  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / SiC wird die Festigkeit von 400 MPa (für nicht modifiziertes Aluminiumoxid) auf einen Wert bis zu 646 MPa erhöht. Das nanopartikuläre Siliciumcarbid ist hierbei in den Korngrenzen dispergiert [69]. Der Effekt ist allerdings nur bei Nanokompositen in dieser Deutlichkeit zu beobachten. Sobald die Partikelgröße der additiven Phasen einen kritischen Wert überschreitet, fällt die Festigkeit wieder deutlich ab. In **Tabelle 2-3** sind die Werte gegenübergestellt.

**Tabelle 2-3:** Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /SC Mikro- und Nanokompositen nach [63, 70-74]

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ / SiC Mikrokomposit	$\text{Al}_2\text{O}_3$ / SiC Nanokomposit
Vickers-Härte [GPa]	$\approx 19$	-	22
E-Modul [GPa]	345	-	383
Festigkeit [MPa]	400	106 – 283	549 – 646
Bruchzähigkeit [ $\text{MPam}^{1/2}$ ]	3 – 5	2.4 – 6.0	4.6 – 5.5

Ein weiteres, wohl klassisches Beispiel sind superharte Materialien, die eine Vickershärte von mehr als 40 GPa erreichen. Neben den Materialien mit intrinsischer Härte, bei denen die Art und der Charakter der interatomaren Bindungen eine Rolle spielen, sind es die Materialien mit extrinsischer Härte, bei denen die Mikrostruktur der entscheidende Faktor darstellt [75]. Wie von VEPREK beschrieben, handelt es sich hierbei in der Regel um Heterostrukturen („Superstrukturen“) oder einem Nanokomposit [76-78]. Weiterhin können Nanokomposite, wie CHOI et al. belegen, durch Verstärkungsmechanismen eine deutlich erhöhte Bruchfestigkeit aufweisen [79]. Weitere Eigenschaften können außerdem ihre hohe Kriechbeständigkeit oder Superplastizität sein [66]. CAIN et al. [80] berichten, dass  $\text{BaTiO}_3$  als Sinteradditiv für Magnesiumoxid verwendet werden kann und somit ein keramisches Nanokomposit mit ferro- bzw. piezoelektrischen Eigenschaften erhalten werden kann. Die Zugabe von nanopartikulärem  $\text{BaTiO}_3$  bewirkt zudem ein Supprimieren des Kornwachstums und führt zur Verbesserung der Bruchfestigkeit. Bei Erreichen einer kritischen Konzentration tritt eine Segregation der Nanopartikel an den Korngrenzen und den Magnesiumoxid-Kristallen auf. Dieses wiederum führt zu einer Veränderung des Bruchmodus [81].

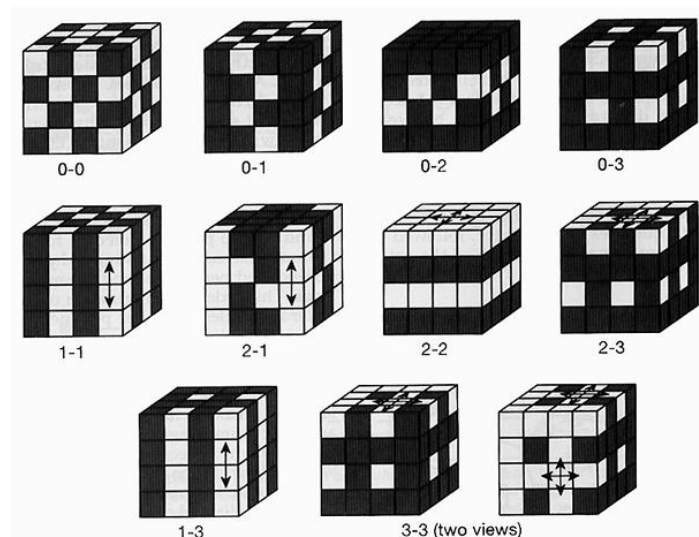
Mit Beginn der gezielten Darstellung von Nanokompositen hat NIIHARA begonnen, diese in bestimmte Kategorien einzuteilen und zu klassifizieren [82]. Demnach können keramische Nanokomposite in vier Kategorien eingeteilt werden (**Abbildung 2-5**): inter-granular (a), intra-granular (b), eine Kombination aus inter- und intra-granular (c) sowie ein nano-nano-Komposit (d). Die Modellvorstellung von NIIHARA beschränkt sich auf kristallisierte Komposite, bei welchem sich die nanopartikuläre Phase zwischen den Korngrenzen und / oder in der kristallinen Matrix befindet. Ein deutlich allgemeineres Modell wurde von NEWNHAM aufgestellt [64].



**Abbildung 2-5:** Klassifizierung keramischer Nanokomposite nach NIIHARA [82]: inter-granular (a), intra-granular (b), inter- und intra-granular Hybrid (c) und nano-nano-Komposit (d).

Ihm zufolge nimmt in einem multinären Festkörper die Konnektivität der einzelnen Phasen eine Schlüsselposition ein. So kann durch eine spezifische Anordnung der Phasen ein anisotropes Verhalten impliziert werden (wie zum Beispiel hinsichtlich der thermischen oder elektrischen Leitfähigkeit in Faserverbundwerkstoffen). Die Konnektivität der einzelnen Phasen untereinander kann von nullter, erster, zweiter oder dritter Dimension sein. Liegt die Phase in nullter Ordnung vor, so handelt es sich hierbei um Nanopartikel oder Cluster mit einem Durchmesser  $\leq 100$  nm. Bei einer eindimensionalen Phase handelt es sich um Nanofasern bzw. -röhrchen oder Whiskern, deren Länge ebenfalls unter 100 nm liegt. Bei einer Komponente in zweiter Dimension handelt es sich um Schichten oder anderen Grenzflächen. Im dreidimensionalen bildet die Phase ein eigenständiges Netzwerk aus, wobei das Strukturelement eine Größe von 100 nm nicht überschreitet [83]. Wie in **Abbildung 2-6** graphisch dargestellt ist, existieren in einem binären Komposit nun zehn Möglichkeiten der Anordnung: 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2 und 3-3. Die

Anordnung erfolgt hierbei zur Vereinfachung in einem kubischen System. Eine 2-2 Anordnung bedeutet zum Beispiel, dass sich die einzelnen Phasen in Schichten alternierend überlagern. Die Angaben ermöglichen aber keine Aussagen bezüglich der relativen Orientierung einzelner Phasen zueinander. So können in einer 2-1 Anordnung die ausgebildeten Fasern entweder senkrecht oder parallel zu einer aus der zweiten Phase aufgebauten Schichtstruktur verlaufen.



**Abbildung 2-6:** Graphische Darstellung der Möglichkeiten zur Anordnung einzelner Phasen in einem binären System nach NEWNHAM [64].

Neben der chemischen Gasphasenabscheidung stellt zum Beispiel die Polymer-Route eine Möglichkeit dar, um keramische Nanokomposite herzustellen. Seit Beginn der neunziger Jahre wurden zahlreiche Studien der Synthese von keramischen Metalloxid-Nanokompositen auf Basis des Siliciumoxycarbids veröffentlicht. Insbesondere wurden Hybridmaterialien durch Polysiloxane und Polysilsesquioxane, modifiziert mit metallorganischen Precursoren, hergestellt und durch Pyrolyse in  $\text{SiOC}/\text{MO}_2$  keramische Nanokomposite überführt ( $M = \text{B}$  [59, 60],  $\text{Al}$  [84],  $\text{V}$  [85],  $\text{Nb}$  [86],  $\text{Ta}$  [87],  $\text{Ti}$  [88, 89] und  $\text{Zr}$  [14, 90]). Auch keramische Nanokomposite mit  $\text{SiCN}$  als Matrix wie  $\text{SiBCN}$  [91],  $\text{SiAlCN}(\text{O})$  [92, 93] oder  $\text{SiZrCN}(\text{O})$  [15] sind bereits hergestellt worden. Durch die Insertion weiterer Elemente kann das Eigenschaftsprofil Polymer-abgeleiteter Keramiken gezielt beeinflusst werden. So zeigen RIEDEL et al. durch die Dispersion von nano-Aluminium als aktiven Füllstoff in Siliciumoxycarbiden, dass die Bildung von Mullit-SiC keramischen Nanokompositen möglich ist [94]. Das nano-SiC und der vorhandene freie Kohlenstoff verhindert ein weiteres Kornwachstum von Mullit, dessen Kristallitgröße in der amorphen Matrix zwischen 60 nm bis 160 nm beträgt. Dieses keramische Nanokomposit wird als besonders korrosionsbeständig angesehen, wenngleich eine Studie diesbezüglich noch aussteht. Eine andere Anwendung besteht in der Verwendung von SiMOC als Sinteradditiv für Siliciumnitrid.



PLACHKY et al. haben amorphes SiAlOC verwendet, welches nach dem Sinterprozess O-Sialon bildet [95]. LOJANOVÁ et al. haben  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Nanokomposite hergestellt und verschiedene Seltenerdmetalloxide (REO) als Sinteradditiv verwendet [96]. Dabei hat die Lokalisation des SiC einen entscheidenden Einfluss auf die Kriechbeständigkeit des Materials, welche wiederum durch die Viskosität der Glasphase bestimmt wird [96]. So nimmt die Viskosität der Flüssigphase ab, sobald der Ionenradius des  $\text{RE}^{3+}$  zunimmt, was zur intragranularen Bildung von SiC führt. Andernfalls kommt es zur Kristallisation zwischen den Korngrenzen. Die Kriechbeständigkeit, Härte und Bruchzähigkeit des Siliciumnitrids war bei Verwendung Lutetium-basierter Sinteradditive am höchsten. Die Insertion von Seltenerdmetallen wie Lutetium oder Gadolinium in Siliciumoxycarbiden führt bereits bei niedrigen Temperaturen ab 1100 °C zur Bildung des entsprechenden Silicats. Wird dieses Material als Sinteradditiv verwendet, so kristallisiert die Glasphase durch den Sinterprozess aus, was zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt.

### 3 Experimenteller Teil

Sämtliche Synthesen mit Hafniumalkoxid wurden unter Schutzgas durchgeführt. Das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurde mittels Schlenktechnik sichergestellt. Wegen der leichten Hydrolyse des Metallprecursors wurden ausschließlich wasserfreie Lösungsmittel eingesetzt und die verwendeten Glasgeräte vor Verwendung getrocknet und anschließend sekuriert. Die Chemikalien wurden wie vom Hersteller bezogen verwendet.

#### 3.1 Liste verwendeter Chemikalien

Polysilsesquioxan BELSIL MK Polymer (Wacker Chemie AG, München)  
Polysilazan HTT 1800 (KION Specialty Polymers, Clariant, Wiesbaden)  
2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan (ABCR, Karlsruhe)  
Hafnium-n-butoxid (Sigma-Aldrich, Steinheim)  
Azo-bis-(isobutyronitril) (Sigma-Aldrich, Steinheim)  
2-Propanol, wasserfrei (Sigma-Aldrich, Steinheim)  
Kaliumbromid (Sigma-Aldrich, Steinheim)  
Benzol-d<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich, Steinheim)  
Trockeneis (LINDE, München)

#### 3.2 Syntheseansätze

Zunächst wird die chemische Modifizierung der verwendeten Polymere und deren weitere Aufarbeitung zum SiOC /HfO<sub>2</sub> und Si(O)CN / HfO<sub>2</sub> beschrieben. Im Anschluss wird die Umsetzung monomerer Precursoren mit Hafnium-n-butoxid beschrieben.

##### 3.2.1 Modifizierung des Wacker Belsil MK Polymer mit Hafnium-n-butoxid

Das Polysiloxan (Fa. Wacker) wurde in einem 500 mL Dreihalskolben vorgelegt und in 200 mL wasserfreiem 2-Propanol (Sigma-Aldrich) unter Rühren innerhalb von 30 Min gelöst. Der Hf-Precursor (Sigma-Aldrich) wurde im Tropftrichter vorgelegt und mit 2-Propanol verdünnt. Im Anschluss wurde die Polymer-Lösung im Trockeneisbad auf -78 °C herunter gekühlt. Das verdünnte Hafniumalkoxid wurde anschließend langsam unter stetigem Rühren hinzu getropft und die Temperatur der Lösung durch stetige Zugabe an Trockeneis konstant gehalten. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Lösung langsam durch Entfernen des Kältebades auf Raumtemperatur aufgeheizt, so dass die Präzipitation des Hf-modifizierten Polymers einsetzt. Das Lösungsmittel wurde dann mittels Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Pulver im Feinvakuum für 12 h im Kolben getrocknet. Im Anschluss daran

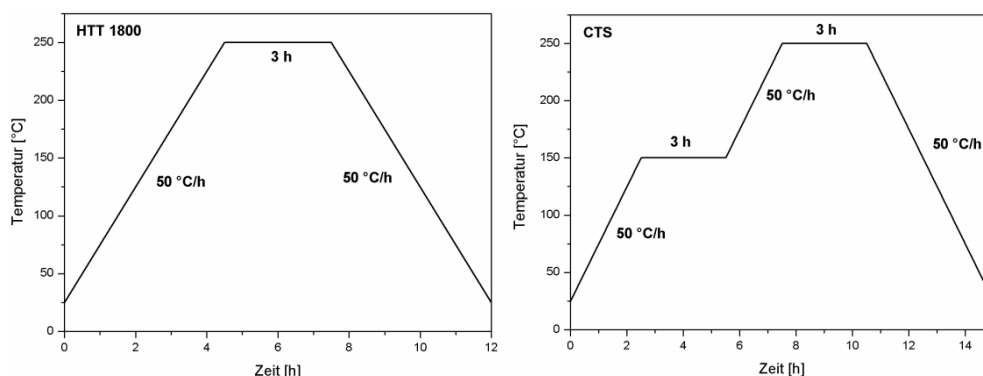
wurde das Polymer grob gemahlen und in einen Exsikkator überführt. Die vollständige Trocknung erfolgte dann über Kieselgel im Vakuum für weitere 24 h.

### 3.2.2 Modifizierung des Polysilazans HTT 1800 mit Hafnium-n-butoxid

Zur Synthese des Siliciumcarbonitrids wurde das Polysilazan HTT 1800 (KION Specialty Polymers, CLARIANT) verwendet. Zum Einbringen des  $\text{HfO}_2$  wurde dem Precursor unter Argon in der Handschuhbox Hafnium-n-butoxid untergemischt und für 1 h gerührt. Der Anteil des Hafnium-n-butoxids variierte zwischen 10 Vol.-% und 30 Vol.-%. Das Reaktionsgefäß wurde mitsamt der homogenen, klaren Lösung in ein Schlenkrohr überführt. Anschließend wurde die Vernetzung thermisch in einem Vertikalofen der Firma Reetz vorgenommen. Die Endtemperatur betrug  $250^\circ\text{C}$  und wurde für 3 h gehalten (Heizrate:  $50^\circ\text{C h}^{-1}$ ).

### 3.2.3 Modifizierung des Cyclotrisilazans mit Hafnium-n-butoxid

Zum Vergleich mit dem Polysilazan KION HTT 1800 wurde auch ein vernetzbares Monomer herangezogen. Das Vorgehen und die Bedingungen bei der Pyrolyse und Auslagerung entsprechen dem des Polysilazans. Allerdings ist bedingt durch die monomere Struktur des Precursors ein anderes Vorgehen bei dessen Modifikation notwendig. Das 2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan wurde mit Hafnium-n-butoxid im molaren Verhältnis 3 : 1 vorgelegt und anschließend für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Verbesserung der keramischen Ausbeute wurden 3 Gew.-% Azo-bis-(isobutyronitril) (kurz: AIBN) bezogen auf das Silazan als Vernetzungskatalysator hinzugegeben. Die Lösung wurde im Anschluss daran für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die klare, gelbliche Lösung wurde anschließend im Vertikalofen (Fa. Reetz) mit  $50^\circ\text{C h}^{-1}$  auf  $150^\circ\text{C}$  aufgeheizt und die Temperatur für 3 h gehalten. Nach diesem Schritt wurde mit derselben Heizrate auf die Endtemperatur von  $250^\circ\text{C}$  erhitzt und diese für weitere 3 h gehalten (siehe **Abbildung 3-1**). Der gelbfarbene Feststoff wurde anschließend wie das HTT 1800 pyrolysiert und ausgelagert.



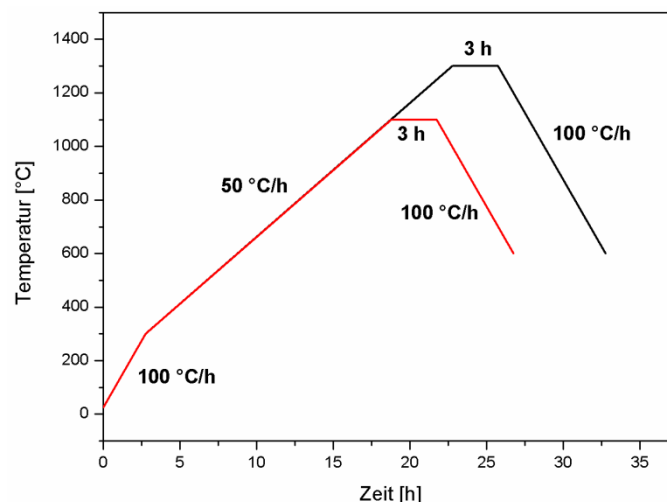
**Abbildung 3-1:** Temperaturprogramm zur Vernetzung des (Hf-modifizierten) HTT 1800 und Cyclotrisilazan.

### 3.3 Processing von Hf-modifizierten Polysiloxanen und Polysilazanen

Das weitere Processing beinhaltet die weitere Aufarbeitung der erhaltenen Pulver. Dieses schließt sowohl die Formgebung als auch die Pyrolyse mit ein. Auch die Auslagerung der keramischen Materialien wird beschrieben.

#### 3.3.1 Aufbereitung und Pyrolyse von (Hf-modifiziertem) Polysiloxan

Das getrocknete Hf-modifizierte Polymer wurde in einer Planetenkugelmühle mit 150 RPM für mindestens 3 h gemahlen. Das Pulver wurde anschließend gesiebt, die Maschenweite betrug 63  $\mu\text{m}$ . Für die Formgebung des Polymers in einer Matrize mit 1 cm im Durchmesser, wurde dieses für 30 Min bei 180 °C mit 10 kN (= 117 MPa) gepresst. Bei Verwendung der größeren 3 cm  $\times$  4 cm Matrize wurden die besten Ergebnisse erzielt, wenn die Temperatur 250 °C beträgt. Gepresst wurde in diesem Fall zu Beginn mit einem Druck von 58.5 MPa und bei Erreichen der Zieltemperatur mit einem Druck von 468 MPa. Die so erhaltenen Grünkörper wurden in einem Rohrofen bei 1100 °C und 1300 °C pyrolysiert. Das Temperaturprogramm (siehe **Abbildung 3-2**) wurde dabei wie folgt gewählt: zu Beginn wird der Ofen auf 300 °C mit einer Rate von 100 °C/h aufgeheizt. Anschließend wird die Rate direkt ohne Haltezeit auf 50 °C/h verringert bis der Ofen die Endtemperatur von 1100 °C oder 1300 °C erreicht hat. Die Temperatur wurde dann für 3 h konstant gehalten, bevor mit 100 °C/h kontrolliert auf 600 °C abgekühlt wurde.



**Abbildung 3-2:** Das für die Pyrolyse von (modifizierten) Polysiloxanen und -silazanen gewählte Temperaturprogramm.

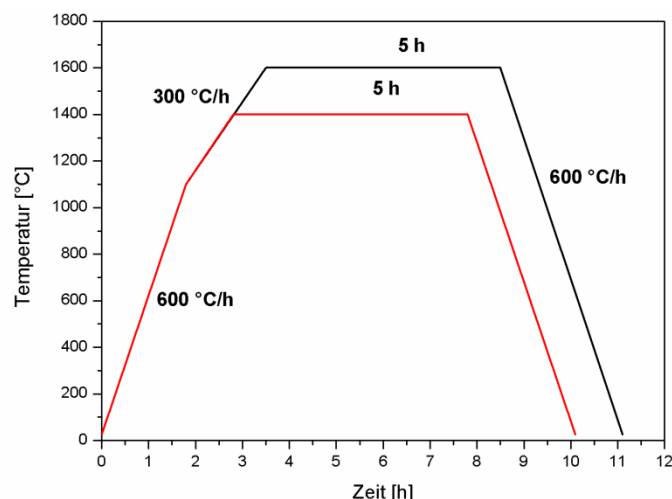
Danach wurde ohne weitere Kontrolle direkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Grünkörper wurden direkt auf einer Graphitauflage zur Vermeidung von Reibung während des Schrumpfens pyrolysiert. Als Referenzmaterial wurde reines Wacker Belsil MK-Polymer unter denselben Bedingungen aufgearbeitet und pyrolysiert.

### 3.3.2 Aufbereitung und Pyrolyse von (Hf-modifiziertem) Polysilazan

Der leicht gelblich gefärbte, teils glasartige Feststoff wurde dann für mindestens 2 h bei 200 RPM gemahlen und das anschließend erhaltene, feine Pulver über eine Maschenweite von 63  $\mu\text{m}$  gesiebt. Das so verarbeitete Polymer wurde dann in einer 3 cm  $\times$  4 cm Matrize bei 41.7 MPa (= 50 kN) warmgepresst. Die Endtemperatur betrug 200°C und wird für 1 h gehalten. Die erhaltenen, teilweise transparenten Grünkörper wurden dann bei 1100°C bzw. 1300°C pyrolysiert. Das Temperaturprogramm (siehe **Abbildung 3-2**) wurde dabei wie folgt gewählt: zu Beginn wurde der Ofen auf 300 °C mit einer Rate von 100 °C $\text{h}^{-1}$  aufgeheizt. Anschließend wurde die Rate direkt ohne Haltezeit auf 50 °C $\text{h}^{-1}$  verringert bis der Ofen die Endtemperatur von 1100 °C oder 1300 °C erreicht hat. Die Temperatur wurde dann für 3 h konstant gehalten, bevor mit 100 °C $\text{h}^{-1}$  kontrolliert auf 600 °C abgekühlt wurde. Danach wurde ohne weitere Kontrolle direkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Pyrolyse des Grünkörpers erfolgte bis 1100 °C unter Argon direkt im Quarz-Schiffchen im Schlenkrohr, um eine Sauerstoffkontamination auszuschließen. Bei höheren Temperaturen bis 1300 °C wurden die Grünkörper direkt auf einer Graphitauflage zur Vermeidung des direkten Kontakts mit Aluminiumoxid pyrolysiert. Da Korund eine hohe Sauerstoffdiffusion aufweist, kann dieses bei nicht-oxidischen Keramiken zu einer Sauerstoffkontamination führen. Zusätzlich unterbindet der Graphit aufgrund seines Schichtaufbaus das Auftreten von Reibung während des Schrumpfens und zu dichteren Keramiken. Als Referenzmaterial wurde reines KION HTT 1800 unter denselben Bedingungen aufgearbeitet und pyrolysiert.

### 3.3.3 Auslagerung von SiOC und SiHfOC

Die Keramiken wurden zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung und des Kristallisationsverhaltens bei hohen Temperaturen in einem Graphit-Tiegel drucklos ausgelagert. Diese wurde an einem Astro-Ofen der Firma Thermal Technology Inc. durchgeführt. Die Endtemperatur von 1400 °C bzw. 1600 °C wurde 5 h gehalten. Ab 400 °C wurde Argon in das evakuierte System eingeleitet. Bis 1100 °C betrug die Heizrate 600 °C $\text{h}^{-1}$ , danach bis zur finalen Temperatur 300 °C $\text{h}^{-1}$ . Nach Beenden der Haltezeit wurde mit einer Rate von 600 °C $\text{h}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt (siehe **Abbildung 3-3**).



**Abbildung 3-3:** Das für die Auslagerung von (modifizierten) Polysiloxanen und -silazanen gewählte Temperaturprogramm.

### 3.3.4 Auslagerung von SiCN und SiCN / HfO<sub>2</sub>

Analog zum oxidischen System wurden die Keramiken zur Untersuchung ihrer Mikrostruktur-entwicklung und des Kristallisationsverhaltens bei hohen Temperaturen in einem Graphit-Tiegel drucklos ausgelagert. Diese wurde an einem Astro-Ofen der Firma Thermal Technology Inc. durchgeführt. Die Endtemperatur von 1400 °C bzw. 1600 °C wurde 5 h gehalten. Ab 400 °C wurde Argon in das evakuierte System eingeleitet. Bis 1100 °C betrug die Heizrate 600 °Ch<sup>-1</sup>, danach bis zur finalen Temperatur 300 °Ch<sup>-1</sup>. Nach Beenden der Haltezeit wird mit einer Rate von 600 °Ch<sup>-1</sup> auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 3.3.5 Heißpressen von SiOC und SiHfOC

Neben der drucklosen Auslagerung der Keramiken, wurde auch eine druckassistierte Herstellung an der Heißpresse vom Typ HPW 150/200-2200-100-LA der Firma KCE durchgeführt. Das Temperaturprogramm während der Auslagerung ist in **Tabelle 3-1** wiedergegeben:

**Tabelle 3-1:** Temperaturprogramm während des Heißpressens von Siliciumoxycarbid und SiHfOC.

Starttemperatur	Zieltemperatur	Rate / °C min <sup>-1</sup>	Haltezeit / min
25 °C	1100 °C	20	0
1100 °C	1400 °C	15	30
1400 °C	1600 °C	10	30
1600 °C	1100 °C	15	0
1100 °C	25 °C	20	0

Aufgrund des zu hohen Massenverlusts in Kombination mit den Ausgasungen ist es nicht möglich, die vernetzten Polymere direkt heißzupressen. Das (Hf-modifizierte) Polymer wird im Rohrofen für 2 h bei 900 °C pyrolysiert. Das keramische Pulver wird anschließend für mindestens 6 h in der Planetenkugelmühle bei 180 RPM fein gemahlen. Anschließend werden die Pulver in die Graphit-Matrize gegeben, deren Innenseite zuvor mit Graphit-Folie ausgekleidet wurde. Für die Matrize mit 1 cm im Durchmesser wurden 0.35 g, für Presslinge mit 2 cm im Durchmesser 1.2 g eingewogen. Das Pulver wurde dann mit 30 MPa (2 cm) bzw. 50 MPa (1 cm) belastet. Vor Beginn wurde die Probenkammer mehrmals auf 4 mbar bis 6 mbar evakuiert und mit Argon 5.0 (Reinheit = 99.999 %) geflutet. Während des Heißpressens betrug der Argondruck 0.1 MPa. Zur Vermeidung von Rissen erfolgte die Druckentlastung bei 700 °C. Zur Entfernung des Graphits wurden die Presslinge anschließend mit 800er Schleifpapier geschliffen.

### 3.4 Analytische Methoden zur Charakterisierung

Neben der spektroskopischen Charakterisierung der Hafnium-modifizierten Materialien wurde unter anderem auch auf die Elektronenmikroskopie zurückgegriffen. Weitere zur Charakterisierung verwendete analytische Methoden sind in diesem Abschnitt ebenfalls aufgeführt.

#### 3.4.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme wurden entweder in Transmission am Stadi P der Firma STOE oder in Reflexion am D8 ADVANCE der Firma Bruker AXS gemessen. Für die Transmissionsmessungen wurden die keramischen Proben fein gemörsert und zwischen zwei Polyacetat-Folien in einem Probenträger fixiert. Bei kristallinen Materialien wurde der Probenhalter mittels einer Mikrometerschraube zentriert, um die instrumentelle Verbreiterung zu minimieren. Das Röntgendiffraktometer wurde entweder mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  oder  $\text{Mo-K}_{\alpha}$  Strahlung verwendet. Zum Einsatz kamen ein (111)-Germanium-Einkristall zur Monochromatisierung und ein linearer PSD-Detektor. Am Bruker D8 ADVANCE wurden die keramischen Bulkproben in Reflexion in Bragg-Brentano-Geometrie mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  Strahlung vermessen.

#### 3.4.2 Infrarotspektroskopie

Sowohl das (Hf-modifizierte) Polymer als auch die keramischen Nanokomposite wurden mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Zur Messung diente ein FT-IR-Spektrometer vom Typ 670-IR der Firma VARIAN. Die Messung erfolgte für die oxidischen Systeme

ausschließlich in Transmission mit KBr als Einbettungsmittel. Die Menge an Polymer oder Keramik wurde dessen Absorptionsverhalten angepasst, das Verhältnis von Einbettungsmittel zu Probenmaterial betrug etwa 150 : 1 für die keramischen Materialien und 250 : 1 für die Polymere. Das KBr wurde mit 60 kN zu Tabletten mit 1 cm im Durchmesser gepresst. Der Messbereich betrug  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$ , die Anzahl der Scans belief sich auf 64. Die nichtoxidischen Materialien wurden in abgeschwächter Totalreflexion (Diamant-ATR) vermessen, wobei ZnSe Linsen zur Fokussierung dienen. Zur konstanten Druckapplikation wurde der Drehmomentbegrenzer verwendet. Sowohl die Anzahl der Messungen als auch der Messbereich bleiben gegenüber der Transmissionsmessung unverändert.

### 3.4.3 Ramanspektroskopie

Zur Messung der Ramanspektren wurde ein Spektrometer vom Typ LabRAM HR800 der Firma Horiba Jobin Yvon verwendet. Es handelt sich hierbei um ein konfokales Mikro-Raman System mit einer Argon-Laser Anregungswellenlänge von 488 nm, 514.5 nm und 633 nm. Die Anregungswellenlänge wurde so gewählt, dass der Fluoreszenzuntergrund am geringsten ist.

### 3.4.4 NMR-Spektroskopie

Die Polymere wurden hinsichtlich ihrer Struktur und auch Reaktion gegenüber Hafniumalkoxid mittels Flüssig-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Messungen wurden an dem 500 MHz NMR-Spektrometer DRX 500 der Firma Bruker durchgeführt. Verwendung fand hierbei ein 5 mm BBO Probenkopf. Gemessen wurden die Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$ . Zur leichteren Identifizierung wurden die  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  Kerne als DEPT-Spektren, zur direkten Beobachtung der  $^1\text{H}$  Kopplung COSY Spektren aufgenommen. Für die Präparation unter Schutzgas wurde ein spezieller Einfüllstutzen verwendet. Es wurden abhängig vom zu messenden Kern und durchzuführenden NMR-Experiment 0.1 mL bis 0.2 mL der zu messenden Substanz vorgelegt und auf 0.6 mL mit Benzol- $\text{d}_6$  aufgefüllt. Bei Feststoffen wurden für  $^1\text{H}$ -Messungen 5 mg bis 10 mg eingewogen, bei anderen Kernen etwa 50 mg und anschließend mit 0.5 mL Benzol- $\text{d}_6$  aufgefüllt. Bei nicht vollständiger Auflösung der zu messenden Substanz wurde der Rückstand vom Lösungsmittel abfiltriert. Die Auswertung und Bearbeitung der NMR-Spektren erfolgte mit der Software Mestrenova Version 6.2.1 von der Firma MestrelabResearch. Zur Untersuchung der Keramisierung und Mikrostrukturentwicklung von Hf-modifizierten Siliciumoxycarbiden und Siliciumcarbonitriden wurden MAS-NMR Messungen („Magic Angle Spinning“) durchgeführt. Im Fall der SiCN Keramiken wurden die Messungen an dem 400 MHz Spektrometer Bruker AVANCE II mit einem 4 mm Doppelresonanz Probenkopf bei Raumtemperatur mit einer Rotationsfrequenz



von 10 kHz durchgeführt. Einpuls (SP)  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren wurden mit einem  $90^\circ$  Puls von  $9\text{ }\mu\text{s}$  und einer Relaxationszeit von 120 s aufgenommen. Für die Messung von  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren (SP) wurde ein  $90^\circ$  Puls von  $4\text{ }\mu\text{s}$  mit einer Verzögerung von 20 s detektiert. Durch die Verwendung von Kaolin und Adamantan als externem Standard wurden die chemischen Verschiebungen von  $^{29}\text{Si}$  und  $^{13}\text{C}$  zu der des TMS relativiert. Im Fall der Hf-modifizierten Siliciumoxycarbide wurden die  $^{29}\text{Si}$  und  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR Spektren mit einem 300 MHz Spektrometer vom Typ CXP 300 der Firma Bruker bei einem Magnetfeld von 7.05 T aufgenommen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung eines 4 mm MAS-Probenkopfs bei 5 kHz aufgenommen. Zur Messung von  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  mittels Kreuzpolarisation (CP) wurden Kontaktzeiten von 5 ms, eine  $^1\text{H}$  Pulslänge von  $4\text{ }\mu\text{s}$  bei einer Verzögerung von 5 s verwendet. Für die Messung von  $^{29}\text{Si}$ -Kernen mittels Einpuls-Experiment wurde ein  $45^\circ$  Puls mit einer Länge von  $1.75\text{ }\mu\text{s}$  und einer Relaxationszeit von 45 s. Hingegen wird zur SP-Messung von  $^{13}\text{C}$ -Kernen ein  $90^\circ$  Puls von  $4\text{ }\mu\text{s}$  und einer Verzögerung von 30 s verwendet. Die chemischen Verschiebungen von  $^{29}\text{Si}$  und  $^{13}\text{C}$  wurden relativ zum externen Standard  $\text{Q}_8\text{M}_8$  und Adamantan ermittelt und werden relativ zum primären Standard TMS ( $\delta = 0\text{ ppm}$ ) angegeben.

### 3.4.5 Elektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Mikrostruktur pyrolysierter Materialien wurde das Rasterelektronenmikroskop XL 30 FEG der Firma Philips verwendet. Die Probe wurde hierzu zunächst auf einen Stiftprobenträger mit selbsthaftender, leitender Polycarbonat-Folie fixiert. Aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit wurden die Keramiken zuvor mit Gold an einer Beschichtungsanlage vom Typ SCD 050 der Firma Balzers gesputtert. Die Beschichtung wurde in einem Vakuum von  $4 \times 10^{-2}\text{ mbar}$  für 40 s bis 60 s und 40 mA vorgenommen. Bei großer Probenhöhe wurde nachträglich noch Leitsilber verwendet, um Aufladung zu vermeiden. Die REM-Aufnahmen wurden zwischen 10 kV und 30 kV und einerseits als SE („Secondary Electrons“) und als BSE („Back Scattered Electrons“) Bild aufgenommen. Die Untersuchung der Elementzusammensetzung wurde mittels energiedispersivem Röntgen (EDX) der Firma EDAX vorgenommen. TEM Aufnahmen wurden an einem Quanta 200 FEG der Firma FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die keramischen Materialien wurden falls notwendig zunächst dünn geschnitten und mit einem Ultraschallbohrer ein Probenstück passender Geometrie entnommen. Anschließend wurde die Probe geschliffen und letztlich Argon-Ionen gedünnt. Zur Vermeidung von Aufladung wurde die Probe zusätzlich mit Kohlenstoff beschichtet.

### 3.4.6 Thermogravimetrie gekoppelt mit MS und FT-IR

Während der Pyrolyse kommt es zur Zersetzung der Grünkörper was mit einem Massenverlust und der Änderung der chemischen Zusammensetzung einhergeht. Die Ausgasung während der Pyrolyse kann zu Rissen und Defekten in der resultierenden Keramik führen. Die Detektion der Massenänderung in Abhängigkeit der Temperatur ist somit letztlich ein wesentliches Element zur Verbesserung der Pyrolysebedingungen. Zur Messung diente eine STA vom Typ 449C Jupiter der Firma Netzsch Gerätebau GmbH. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde in einem kontinuierlichen Argon-Strom ( $5 \text{ L h}^{-1}$ ) bis  $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Rate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  vorgenommen. Zur Aufnahme der DTG wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Referenzmaterial vermessen. Um Aussagen über den Zersetzungsmechanismus treffen zu können wurden die Pyrolysegase in situ mittels Massenspektrometrie (MS) untersucht. An der TGA ist ein Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ QMS 403C Aeolos<sup>®</sup> der Firma Netzsch. Zusätzliche Informationen wurden durch in situ FT-Infrarotspektroskopie (Tensor 27, Fa. Bruker) erhalten.

### 3.4.7 Elementaranalyse

Der Sauerstoffgehalt und Stickstoffgehalt der keramischen Pulver wurde an dem O/N-Analysator TC-436 von LECO durchgeführt. Die Probe wird hierbei in einem Graphit-Tiegel bei ca.  $2700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in Helium-Atmosphäre verbrannt. Das zu messende Material wird zunächst zum späteren, besseren Aufschluss in eine Zinnkapsel eingewogen. Beim Aufheizen oxidiert der Sauerstoff nun den vorhandenen Graphit zu Kohlenstoffmonoxid, welcher über einen CuO Katalysator weiter zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird. Dieses wird dann infrarotspektroskopisch quantitativ gemäß Lambert-Beer-Gesetz detektiert. Im Gegensatz dazu gast der Stickstoff in biatomarer Form beim Aufheizen aus, welcher dann auf gleiche Art quantifiziert wird. Als Standard wurden Stähle mit bekannten Stickstoff- und Sauerstoffgehalt vermessen und dem Probengehalt angepasst. Bezogen wurden die verschiedenen Standards von der Firma LECO.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wurden die keramischen Pulver in hochreinem Korund-Tiegel eingewogen. Und zum bessren Aufschluss zusätzlich Eisenspäne und Wolframgranulat (LECO) hinzugegeben. Zur Messung des Kohlenstoffgehalts wurde ein C-Analysator vom Typ C-200 der Firma LECO verwendet. Die Probe wird in Sauerstoff auf etwa  $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und der in dem keramischen Pulver enthaltene Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Um das in diesem Temperaturbereich auch gebildete CO quantitativ zu erfassen wird das Gasmisch über einen CuO Katalysator geleitet, wo vorhandenes

Kohlenstoffmonoxid weiter oxidiert wird. Die quantitative Detektion erfolgt dann infrarotspektroskopisch. Als Standardmaterial wird Siliciumcarbid (LECO) verwendet.

Unabhängig von dem verwendeten Analysator wurde aus statistischen Gründen jede Probe mehrmals vermessen. Die quantitative Messung von Silicium und Hafnium wurde am Mikroanalytischen Labor Pascher (Remagen, Deutschland) als Doppelbestimmung durchgeführt.

### **3.5 Weitere Methoden zur Bestimmung von Materialkennwerten**

#### **3.5.1 Archimedische Dichtebestimmung**

Die Dichte der keramischen Materialien wurde mittels Wasser-Eindringverfahren (Archimedische Dichtebestimmung) gemessen. Dazu wurde zunächst an Materialien spezifischer Geometrie das Volumen und dessen Trockengewicht ( $m_d$ ) gemessen. Anschließend wurden die Proben für 60 min in siedendem Wasser gekocht, um die offenen Poren vollständig mit Wasser zu füllen und daraufhin das Feuchtgewicht ( $m_w$ ) und das Gewicht der Materialien in Wasser ( $m_{ww}$ ) bestimmt. Die Skelettdichte  $\rho_s$  und die offene Porosität  $P_O$  konnte dann mit Hilfe der folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$\rho_s = \frac{m_d}{m_d - m_{ww}} \rho_{H_2O} \quad (3.1)$$

$$P_O / \% = \frac{m_w - m_d}{m_w - m_{ww}} \times 100 \quad (3.2)$$

Die Temperatur wurde zusätzlich vermessen, um die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wassers zu berücksichtigen.

#### **3.5.2 E-Modul Messungen**

Die Messung des E-Moduls erfolgte entweder bei Raumtemperatur oder in Abhängigkeit von der Temperatur. Letztere erfolgte mittels Resonanz-Frequenz- und Dämpfungsanalysators (RFDA) der Firma IMCE (Integrated Material Control Engineering) gekoppelt mit einem Hochtemperaturofen (HT1750). Der Analysator ermöglicht die zerstörungsfreie Untersuchung des Schwingungsverhaltens mittels eines mechanischen Impulses. Die Proben wurden in den entsprechenden Halter positioniert und mittels Biegeschwingung vermessen. Die Messungen wurden an Luft bis 1400 °C durchgeführt, sowohl die Heiz- als auch die Abkühlgeschwindigkeit betrug 5 Kmin<sup>-1</sup>.

Zur Messung des E-Moduls bei Raumtemperatur wurde die Impulserregungsmethode verwendet. Dabei wird die Probe mittig angeschlagen und das vom Stäbchen abgegebene Schwingungsspektrum über ein Mikrophon aufgenommen und die erste harmonische Schwingung  $f_g$  ermittelt. Der dynamische E-Modul wurde für einen Stab mit rechteckigem Querschnitt gemäß folgender Gleichung berechnet [97]:

$$E [Nm^2] = 0.946 \times \left( \frac{m[g] \times f_g^2[Hz]}{b [mm]} \right) \times \left( \frac{L [mm]}{d [mm]} \right)^3 \times Y^* \quad (3.3)$$

Ist das Verhältnis von Länge L zu Dicke d des Stabes kleiner als 20, lautet die Gleichung zur Beschreibung des Geometriefaktors  $Y^*$  wie folgt:

$$Y_{\frac{L}{d} \leq 20}^* = 1 + 6.586 \times (1 + 0.2032\mu + 2.173\mu^2) \times \left( \frac{d}{L} \right)^2 - 0.868 \times \left( \frac{d}{L} \right)^4 - \left( \frac{8.34 \times (1 + 0.2032\mu + 2.173\mu^2) \times \left( \frac{d}{L} \right)^4}{1 + 6.338 \times (1 + 0.1408\mu + 1.536\mu^2) \times \left( \frac{d}{L} \right)^2} \right) \quad (3.4)$$

Zur Bestimmung des Geometriefaktors wird die Poisson-Zahl benötigt. MOYSAN et al. bestimmte diese für Siliciumoxycarbid zu 0.11; zur Berechnung des E-Moduls wurde dieser Wert zugrunde gelegt [98].

### 3.5.3 Hydrothermale Korrosionsversuche an SiOC und SiHfOC

Für die hydrothermalen Korrosionsversuche<sup>1</sup> im Autoklaven (siehe **Abbildung 3-4**) wurden die SiOC und SiHfOC Keramiken mit den ungefähren Dimensionen 14 mm × 4 mm × 3 mm in die Teflon-Halterung platziert und anschließend mit 15 mL destilliertem Wasser aufgefüllt.



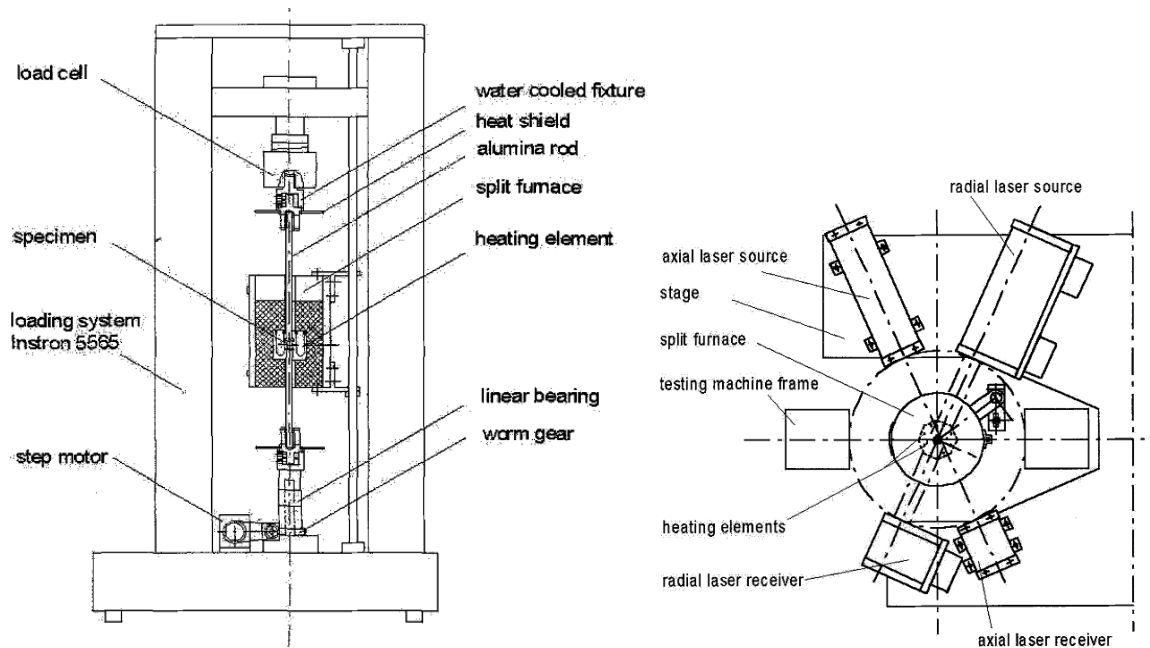
**Abbildung 3-4:** Für die hydrothermalen Korrosionsversuche verwendeten Autoklaven samt Teflon-Halterung für die keramischen Materialien.

<sup>1</sup> Die hydrothermalen Korrosionsversuche wurden von C. Linck an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften am Institut für Anorganische Chemie, Vitrum Laugaricio – Joint Glass Centre (Trenčín, Slowakei) durchgeführt.

Die Lösungen wurden anschließend jeweils bei 150 °C, 200 °C und 250 °C für 25 h, 50 h und 100 h ausgelagert. Im Anschluss wurden die Massenänderungen der ausgelagerten Proben wie auch die Änderung des pH-Werts des Korrosionsmediums gemessen. Die korrodierten SiOC und SiHfOC Keramiken wurden auch mittels Elektronenmikroskopie untersucht.

### 3.5.4 Druckkriechversuche an SiOC und SiHfOC

In **Abbildung 3-5** ist der Aufbau zur Durchführung der Druckkriechversuche gezeigt. Die rechtwinklige Probe wurde zunächst zwischen zwei Saphir-Scheiben hoher Planität platziert. Anschließend wurde mit  $5 \text{ K min}^{-1}$  auf die Endtemperatur aufgeheizt. Die Temperatur wird mittels Thermoelement vom Typ R kontrolliert.



**Abbildung 3-5:** Seitenansicht der Apparatur zeigt das Ofensystem und die Platzierung der zu messenden Probe (a). Die Draufsicht der Apparatur zeigt die Anordnung des Lasersystems und die Anordnung der Heizelemente (b). Entnommen aus [99].

Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde das Material mit jeweils 10 MPa, 25 MPa und 50 MPa belastet. Die uniaxiale Belastung wird durch eine über den Ofen positionierte Zelle mit Spindelantrieb (Modell 5565, Instron) mit einer maximalen Belastung von 5 kN sichergestellt. Sowohl die Höhenänderung als auch die der Diagonale wurden mittels Laser vermessen und direkt aufgezeichnet.

### 3.5.5 Dilatometrie an SiOC und SiHfOC

Zur Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde am Dilatometer DIL 402 E die Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur unter Argon gemessen. Die Endtemperatur betrug 1400 °C, die Heiz- und Abkühlrate 3 K min<sup>-1</sup>. Die Temperatur von 1400 °C wurde zusätzlich 15 min gehalten. Als Referenzmaterial wurde Saphir (2ALO S002, Crystal GmbH) hoher Planität vermessen. Zwischen Saphir und Halterung wurden zusätzlich noch zwei dünne Plättchen aus Korund geklemmt, um Kontaminationen auszuschließen. Anschließend wurden die keramischen Proben mit den ungefähren Dimensionen 14 mm × 4 mm × 3 mm in die Halterung platziert und unter denselben Bedingungen vermessen wie zuvor das Referenzmaterial.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

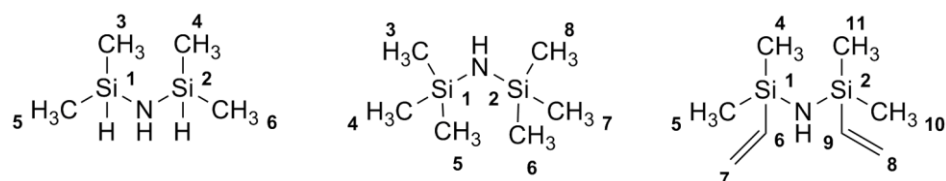
Die vorliegende Arbeit wird entsprechend der Verwendung unterschiedlicher Precursoren in zwei Abschnitte gegliedert. Im ersten Teil der Arbeit (**Kapitel 4.1**) werden die von Polysilazanen abgeleiteten SiCN / HfO<sub>2</sub> keramischen Nanokomposite besprochen. Im **Kapitel 4.2** werden die SiOC / HfO<sub>2</sub> Keramiken behandelt.

### 4.1 SiCN / HfO<sub>2</sub> keramische Nanokomposite

Zunächst wird der mittels spektroskopischen Methoden wie NMR und IR/Raman aufgeklärte Reaktionsmechanismus von Hafniumalkoxid mit (Poly-)silazanen abgehandelt. Bereits IWAMOTO et al. untersuchten die Reaktivität von Titanalkoxiden und –amiden gegenüber PHPS (= Perhydropolysilazan) und generierten eine Synthesemethode zur Herstellung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN keramischen Nanokompositen [100]. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Reaktivität des Precursors gegenüber dem Polysilazan einen entscheidenden Beitrag auf die Mikrostrukturentwicklung der Keramik hat. Die Polymer-Keramik-Umwandlung von Polysilazanen wurde bereits vielfach von BILL und SEITZ diskutiert [101, 102]. In Analogie wird die Transformation von Hf-modifizierten Polysilazanen in dieser Arbeit abgehandelt und ein direkter Nachweis der Phasenseparation des Übergangmetalloxids in SiHfCN(O) über MAS-NMR erbracht.

#### 4.1.1 Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Hafniumalkoxiden mit monomeren Silazanen und Polysilazanen

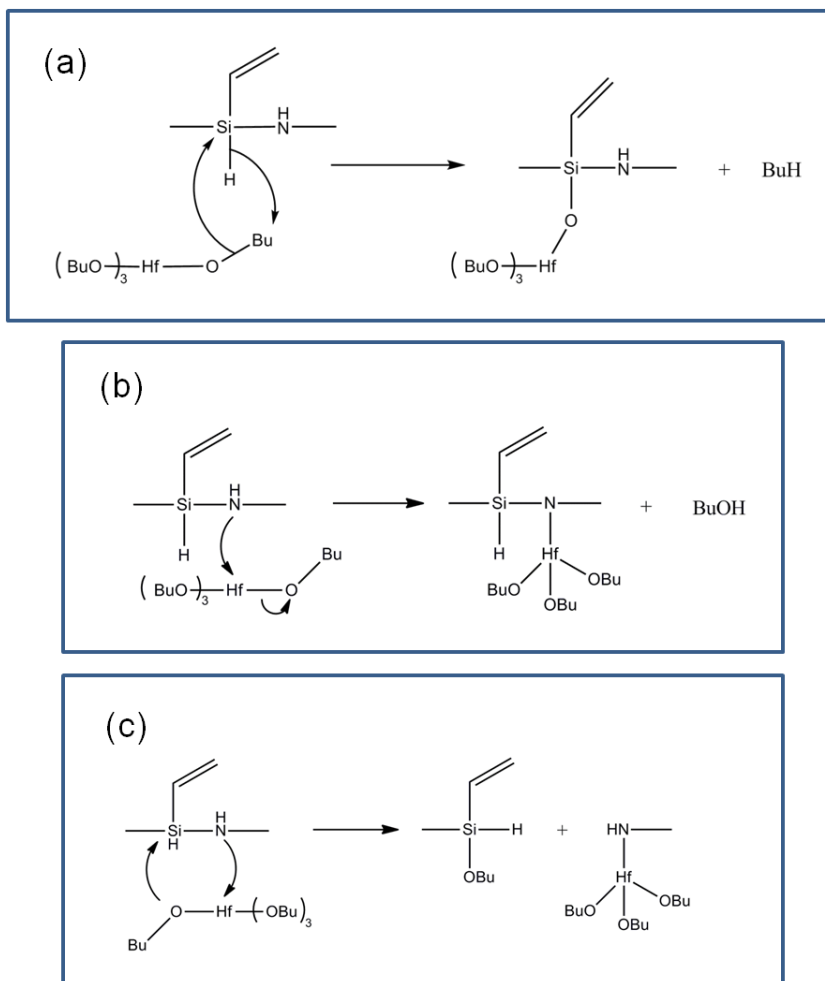
Die Reaktion von Titanalkoxiden mit Perhydropolysilazan wurde bereits von IWAMOTO beschrieben [100] und stellte sich als geeignete Methode für die Synthese von TiN-Nanopartikeln dispergiert in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heraus. Untersuchungen mittels IR- und NMR-Spektroskopie zeigten eine Substitutionsreaktion des Wasserstoffs an der Aminogruppe unter Freisetzung des entsprechenden Alkohols. Überprüft werden sollte nun, ob das verwendete Polysilazan HTT 1800 entsprechend reagierte. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden zunächst anstelle des HTT 1800 monomere Disilazane verwendet, die sich im NMR-Spektrum einfacher interpretieren lassen. Zur Analyse kamen drei verschiedene Disilazane, deren Strukturen in **Abbildung 4-1** gezeigt werden.



**Abbildung 4-1:** Die Modellverbindungen Tetramethyldisilazan (**DS1**), Hexamethyldisilazan (**DS2**) und Tetramethyldivinylidisilazan (**DS3**) zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus (von links nach rechts). Die Nummerierung dient der Zuordnung der Kohlenstoff- und Silicium-Atome im entsprechenden NMR-Spektrum.

Grundsätzlich können bei der Reaktion von  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  mit einem Polysilazan verschiedene Mechanismen diskutiert werden, die in **Abbildung 4-2** gezeigt sind. Zum einen kann nach Mechanismus (a) eine Substitution unter Ausbildung einer Si-O-Hf-Bindung und der Freisetzung von Butan, und zum anderen eine Substitution an der Aminogruppe erfolgen. Bei Ablauf des zweiten Mechanismus (b) wird 2-Butanol abgespalten. Beim dritten Mechanismus (c) kann die Polymerkette unter Bildung einer Si-O-Bindung aufgebrochen werden. Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (kurz: DFT) zeigen, dass prinzipiell der Mechanismus (a) deutlich gegenüber (b) bevorzugt ist. Als Triebkraft der Reaktion dürfte hierbei die starke Oxophilie des Siliciums sein. Wird die Reaktionsenthalpie des Mechanismus (a) aus den beteiligten Bindungsenergien abgeschätzt, wird ein Wert von  $-50 \text{ kcal mol}^{-1}$  ermittelt [103]. Das Aufbrechen der Polymerkette unter Ausbildung einer Si-O-Bindung ist nach DFT-Berechnung leicht exotherm und somit gegenüber Mechanismus (b) bevorzugt. Auch hier ist wohl die Oxophilie des Siliciums ausschlaggebend. Die DFT-Berechnungen zeigen, dass unabhängig von der Seitenkette am Silazan derselbe Trend hinsichtlich der Reaktionsenthalpie festgestellt wird.





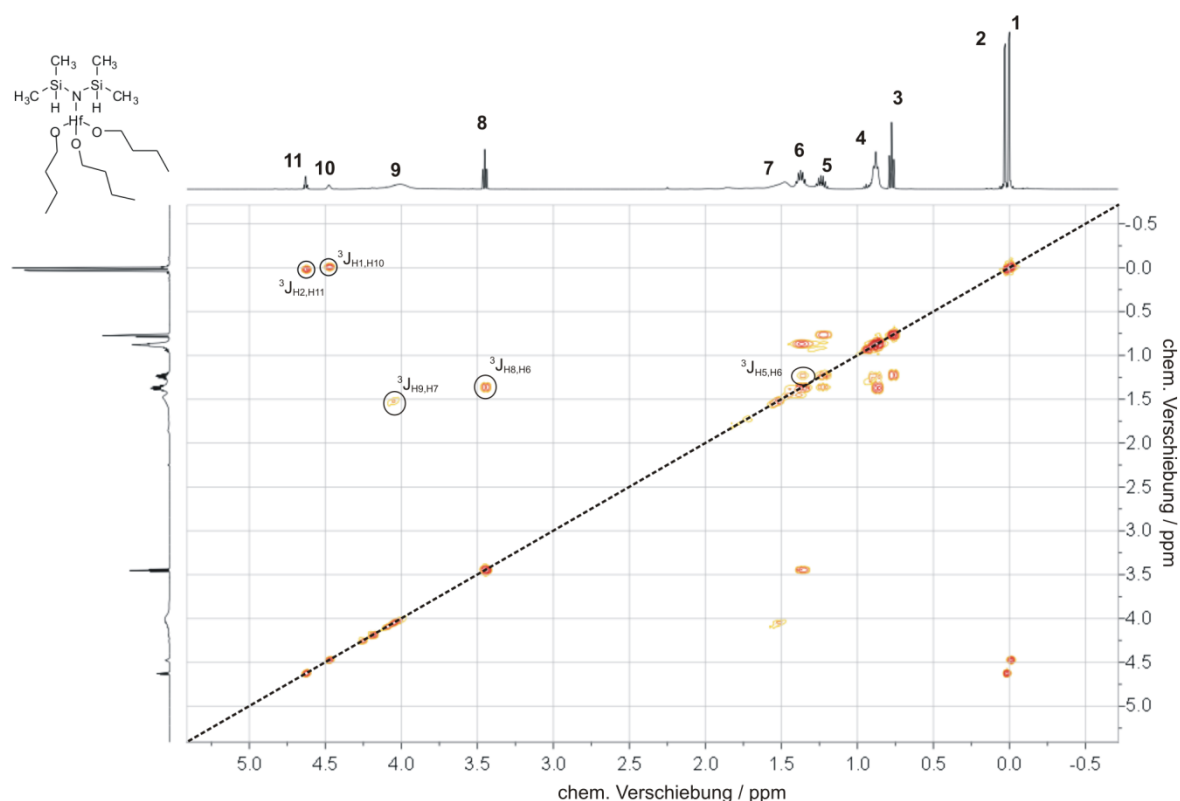
**Abbildung 4-2:** Mögliche Reaktionen von Hf-Butoxid mit Polysilazanen: (a) Substitution an der Silylgruppe unter Freisetzung von Butan, (b) Substitution an der Aminogruppe unter Abspaltung von 1-Butanol. DFT-Messungen zeigen, dass das Aufbrechen der Polymerkette durch den Hf-Precursor über einen konzertierten Mechanismus (c) energetisch keine Stabilisierung mit sich bringt ( $\Delta H \approx 0$ ).

Der Reaktionsverlauf von Hafniumbutoxid mit der Modellverbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie *ex situ* verfolgt. Als Referenz dienen die NMR-Spektren der verwendeten Modellverbindungen in ihrer reinen Form. Neben den Modellverbindungen **(DS1)**, **(DS2)** und **(DS3)** wurde auch das Reaktionsverhalten von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisilazan (im Folgenden nur kurz als CTS bezeichnet) untersucht. Im Unterschied zu den Disilazanen ist im Falle des CTS eine Vernetzung mit Hafniumbutoxid über die Aminogruppen möglich.

#### 4.1.1.1 Ex situ NMR-Spektroskopie der Reaktion von Modellverbindungen mit Hafniumbutoxid

Neben den Spektren der Modellverbindungen wurde als Referenz zusätzlich ein NMR-Spektrum von 1-Butanol herangezogen. Die Spektren der einzelnen Verbindungen sind im Anhang mit detaillierter Zuordnung der Signale aufgelistet. Generell gilt, dass das Signal

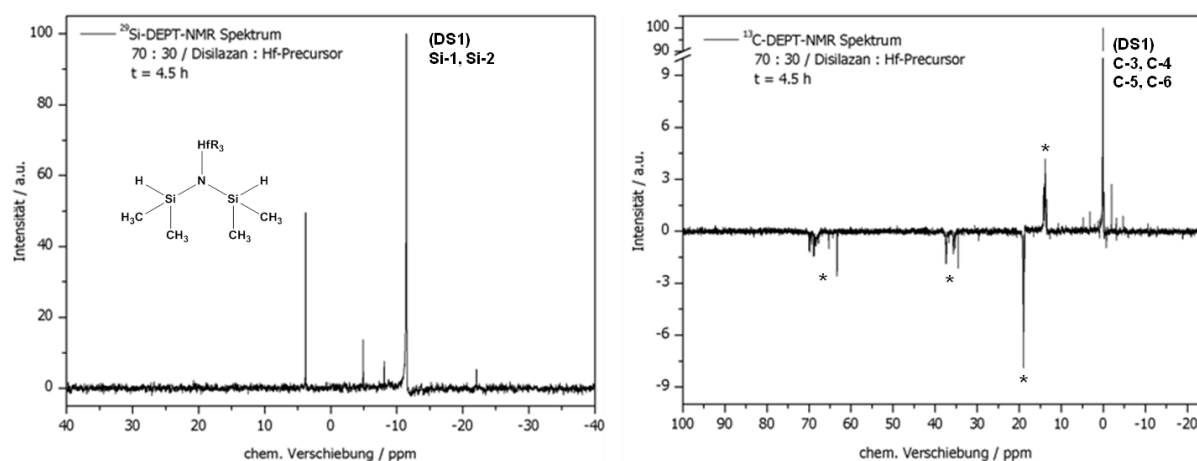
um 0 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR den Methylprotonen entspricht, während das breite Signal bei 4.6 ppm den am Silicium gebundenen Protonen entspricht. Das Proton der sekundären Aminogruppe lässt sich aufgrund seiner Breite im Spektrum nicht direkt detektieren. Die Verbindung (**DS3**) enthält zusätzlich noch eine Vinylgruppe, die zu drei Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwischen 5.5 ppm bis 6.0 ppm führt. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppe sind  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 0 ppm zu beobachten. Wird die Reaktionsmischung von (**DS1**) mit Hafniumbutoxid nach  $t = 144$  h vermessen, so zeigt sich, dass eine nukleophile Substitutionsreaktion des Protons der Aminogruppe durch das Metallzentrum unter Abspaltung von 1-Butanol erfolgt ist. Der Reaktionsverlauf ist besonders gut im COSY nach zu verfolgen, das in **Abbildung 4-3** gezeigt ist. Durch die Substitution kommt es zu einer chemischen Verschiebung der Methylgruppen (H-1 bzw. H-2) zu tiefem Feld. Die Bildung von 1-Butanol kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachvollzogen werden (H-3, H-5, H-6, H-8, H-9). Die am Silicium gebundenen Protonen (H-10 bzw. H-11) erfahren ebenfalls eine chemische Verschiebung zu tiefem Feld.



**Abbildung 4-3:** COSY Spektrum von Tetramethyldisilazan mit Hafniumbutoxid im Volumenverhältnis 70 : 30 nach 144 h Reaktionszeit.

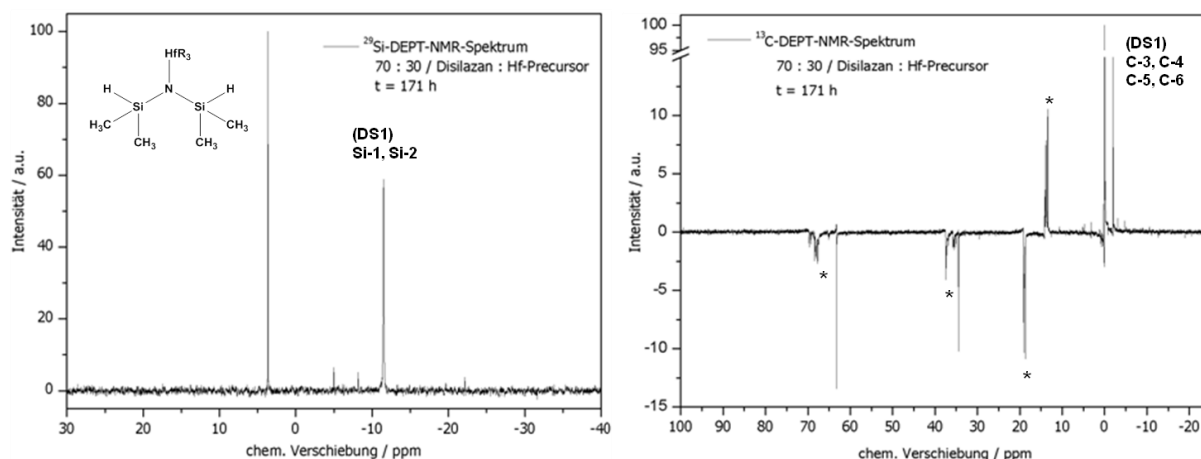
Werden die Integrale von SiH-Protonen und die der Methylgruppen miteinander ins Verhältnis gesetzt, so zeigt sich allerdings, dass kein Angriff auf die Si-H-Protonen erfolgt. Die weiteren Signale im  $^1\text{H}$ -Spektrum sind dem Hafniumbutoxid zuzuordnen.

In **Abbildung 4-4** und **Abbildung 4-5** sind die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Reaktion von Tetramethyldisilazan (**DS1**) mit Hafniumbutoxid zeitabhängig gezeigt. Die reine Modellverbindung (**DS1**) zeigt neben drei kleineren Signalen (Kontamination) im  $^{29}\text{Si}$ -DEPT lediglich ein Signal bei  $-11.42$  ppm (Si-1 bzw. Si-2). Wird hingegen das Tetramethyldisilazan mit dem Hf-Precursor umgesetzt, so zeigt sich ein neues Signal bei  $3.8$  ppm, was auf die Bildung einer Si-N-Hf Bindung zurückgeführt werden kann. Die Tieffeldverschiebung wurde bereits in einem ähnlichen Fall von BERGER et al. beobachtet [104]. Nach Hydroaluminierung eines Polysilazans der allgemeinen Formel  $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiH-NH}]_n$  wurde im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $-18$  ppm detektiert, was einer Tieffeldverschiebung von  $10$  ppm entsprach.



**Abbildung 4-4:** NMR-Spektren vom Reaktionsgemisch (**DS1**) :  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  der Zusammensetzung 70 : 30 nach 4.5 h ( $^{29}\text{Si}$ -DEPT und  $^{13}\text{C}$ -DEPT). Die markierten Signale (\*) sind auf  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  und 1-Butanol zurückzuführen.

Im  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Spektrum zeigen sich mehrere Signale, die sich additiv aus dem Spektrum von Hafniumbutoxid und (**DS1**) ergeben. Zusätzlich jedoch zeigt das Spektrum auch Signale, die auf die Präsenz von 1-Butanol zurückzuführen sind. Außerdem treten Signale geringerer Intensität auf, die dasselbe Muster aufweisen, wie das der Referenzverbindung. Allerdings sind diese Signale zu höherem Feld verschoben, was auf den Einbau des Hafniums zurückgeführt werden kann. Sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren belegt, dass ein Angriff des Hf-Precursors an die Aminogruppe erfolgt, während die Si-H-Bindungen nicht angegriffen werden.



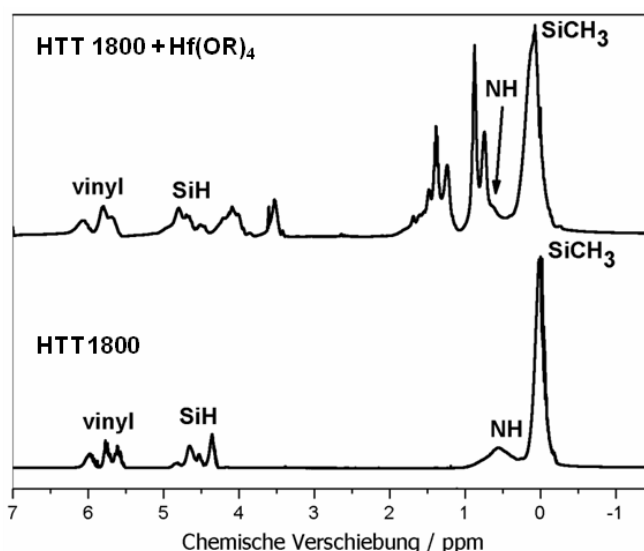
**Abbildung 4-5:** NMR-Spektren vom Reaktionsgemisch (**DS1**) :  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  der Zusammensetzung 70 : 30 nach 171 h ( $^{29}\text{Si}$ -DEPT und  $^{13}\text{C}$ -DEPT). Die markierten Signale (\*) sind auf  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  und 1-Butanol zurückzuführen, wobei die Signale, die zum abgespaltenen Alkohol gehören, deutlich intensiver sind.

Die NMR-Spektren der Reaktionsmischung, die nach 171 h aufgenommen worden sind, belegen die Aussage noch einmal. Das Signal im  $^{29}\text{Si}$ -DEPT bei 3.8 ppm nimmt an Intensität zu, ebenso die Signale des 1-Butanols im  $^{13}\text{C}$ -DEPT. Die Si-H-Bindung wird nicht vom Hafniumbutoxid unter Bildung einer Si-O-Bindung angegriffen, trotz der starken Oxophilie des Siliciums. Die Änderung der chemischen Verschiebung beweist aber, dass eine Substitutionsreaktion gemäß dem postulierten Mechanismus (b) stattfindet. Wird die Modellverbindung (**DS3**) mit dem Alkoxid umgesetzt, so zeigt sich auch hier derselbe Mechanismus wie zuvor. Es erfolgt ein Angriff auf die Aminogruppe unter Abspaltung von 1-Butanol. Die Vinylgruppe ist nicht in die Reaktion involviert, wie die Auswertung der NMR-Spektren zeigt. Die zuvor bereits festgestellte Verschiebung zu tiefem Feld tritt in diesem Fall ganz analog auf. Eine Reaktion des Hafniumalkoxids mit der Modellverbindung (**DS2**) konnte ebenso festgestellt werden, allerdings ist die Intensität der Signale, die auf die Modifikation und die Präsenz des 1-Butanol zurückgeführt werden können, deutlich geringer. Es zeigt sich, dass in allen Fällen eine Reaktion an die Aminogruppe stattgefunden hat. Allerdings ist die Reaktion beim Tetramethyldisilazan deutlich bevorzugt gegenüber den anderen Modellverbindungen. Scheinbar wird durch die sterische Hinderung der Methyl- und Vinylgruppen die Substitutionsreaktion deutlich verlangsamt. Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie an den Modellverbindungen korrelieren mit denen von IWAMOTO, die Reaktion von Titan- und Hafniumalkoxiden gleichen sich. Allerdings stehen die Ergebnisse im kompletten Gegensatz zu denen der DFT-Berechnungen, die den Angriff des Hafnium-n-butoxids an die SiH-Gruppen gegenüber den NH-Gruppen bevorzugt sehen. Dieses hängt womöglich damit zusammen, dass bei den Berechnungen der Einfluss des Lösungsmittels und auch der Temperatur nicht berücksichtigt worden ist<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> B. Papendorf, E. Ionescu, P. Agoston, unveröffentlichte Ergebnisse

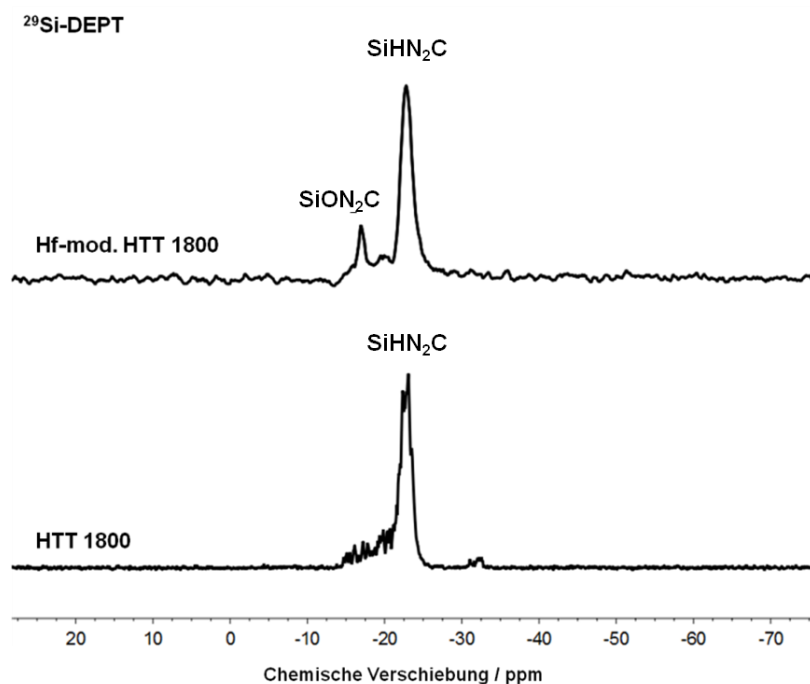
#### 4.1.1.2 Ex situ Spektroskopie der Reaktion von HTT 1800 und Cyclotrisilazan mit Hafniumbutoxid

Der Reaktionsmechanismus von dem Polysilazan HTT 1800 mit Hafniumalkoxid ist Gegenstand dieses Abschnitts und wird im Zusammenhang mit dem aus den Modellverbindungen gewonnenen Bild über die Reaktivität diskutiert. Neben der NMR-Spektroskopie wurden die Lösungen auch mittels Infrarot- und Ramanspektroskopie untersucht. Zusätzlich wurde wegen der teils cyclischen Struktur des HTT 1800 das CTS als weitere Modellverbindung herangezogen. Die Reaktion beider Silazane mit Hafniumbutoxid wurde mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. In **Abbildung 4-6** sind die Spektren der reinen Silazane und des Reaktionsgemisches gezeigt.



**Abbildung 4-6:** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von nicht modifiziertem HTT 1800 (unten) und Hf-modifiziertem HTT 1800 (oben).

Die Integration der Signale beim reinen HTT 1800 entspricht den Erwartungen gemäß der gemittelten Strukturformel. Nach der Modifikation des HTT 1800 ergibt sich durch Integration der Signale, dass das Verhältnis von Methyl- und Vinylgruppen konstant bleibt, letztere wie schon zuvor bei den Modellverbindungen nicht in eine Reaktion involviert ist. Durch die Überlagerung des Signals der Aminogruppe mit denen des Hf-Precursors ist eine Berechnung der Signalfäche nicht möglich, die Anzahl der Si-H-Protonen nimmt allerdings im Vergleich zum nicht modifizierten HTT 1800 deutlich um etwa 33 % ab. Die Tatsache, dass das Signal der Si-H-Protonen abnimmt, während das Integral der Vinylgruppen konstant bleibt, schließt eine Hydrosilylierung aus, die durch Alkoxide katalysiert werden kann [105].



**Abbildung 4-7:**  $^{29}\text{Si}$ -DEPT Spektrum von reinem HTT 1800 und mit Hafniumbutoxid modifiziertem HTT 1800. Das zusätzliche Signal ist durch die Reaktion mit dem Hf-Alkoxid bedingt.

In **Abbildung 4-7** ist das  $^{29}\text{Si}$  DEPT-Spektrum des modifizierten Polysilazans HTT 1800 gezeigt. Durch die polymere Struktur und Kettenlängenvariation sind auch die  $^{29}\text{Si}$ -Signale stark verbreitert. In reinem HTT 1800 findet sich ein breites Signal bei etwa -23 ppm, was auf die Präsenz von  $\text{SiHCN}_2$  Zentren zurückgeführt werden kann. Durch die Modifikation des Polymers mit Hafniumbutoxid entsteht ein zweites Signal bei -17 ppm, dass durch die Bildung von  $\text{SiON}_2\text{C}$  Zentren verursacht wird. In dem  $^{13}\text{C}$ -DEPT NMR Spektrum (im Anhang) sind neben den Signalen, die auf nicht reagiertes Hafniumbutoxid und HTT 1800 hinweisen, auch Signale geringer Intensität detektiert worden, die zeigen, dass 1-Butanol in dem Reaktionsgemisch entstanden ist. Dieses wiederum legt nahe, dass die zuvor postulierten Mechanismen (a) und (b) ablaufen und sowohl eine (Si-O-Hf)- als auch eine (Si-N-Hf)-Gruppierung bei der Reaktion gebildet werden. Die geringe Intensität der Signale, die dem 1-Butanol zugeordnet werden können, zeigt, dass der Mechanismus (a) gegenüber (b) bevorzugt ist.

Da das Cyclotrisilazan keine SiH-Gruppen enthält, ist ausschließlich die Reaktion an der Aminogruppe möglich. In **Abbildung 4-8** ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Cyclotrisilazan vor und nach der Umsetzung mit Hafniumbutoxid gezeigt. Das nicht-modifizierte CTS zeigt Signale bei 0 ppm (Methylgruppen), 0.19 ppm (Aminogruppen) und zwischen 5.5 bis 6.1 ppm (Vinylgruppen). Nach der Modifikation des Polymers mit Hafnium-n-butoxid werden neben den Signalen von Cyclotrisilazan weitere gemessen, die auf die Bildung von 1-Butanol zurückzuführen sind. Dementsprechend läuft die Substitutionsreaktion nach Mechanismus

(b) ab. Im Gegensatz zum HTT 1800 lässt sich die Aminogruppe eindeutig im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum identifizieren. Die Intensität des Signals nimmt um etwa 20 % nach der Umsetzung mit dem Hf-Precursor ab. Das Verhältnis der Signalintensitäten der Methyl- und Vinylgruppen bleibt nach der Umsetzung konstant. Wie bereits zuvor beobachtet, kommt es auch hier zu kleineren Nebensignalen, die der modifizierten Verbindung zuzuordnen sind.

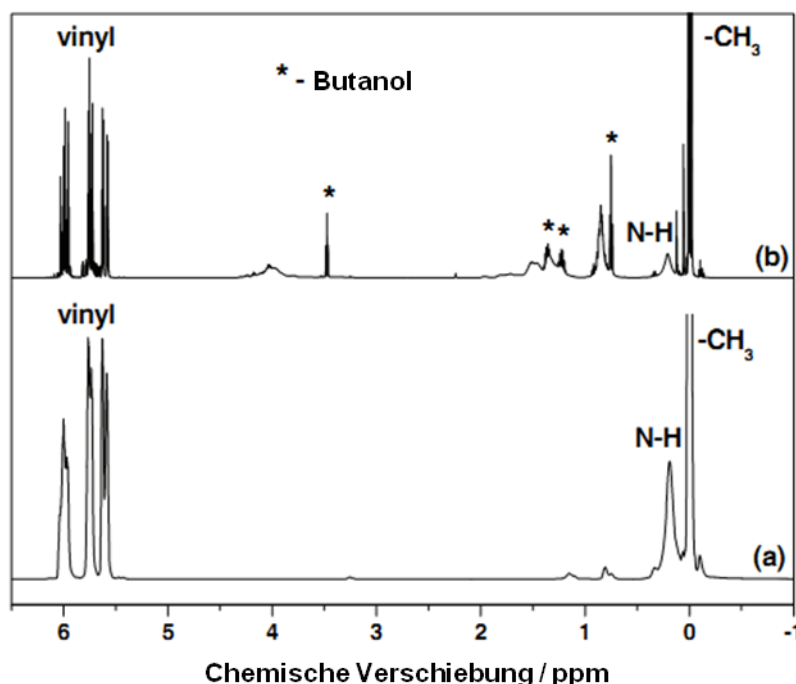
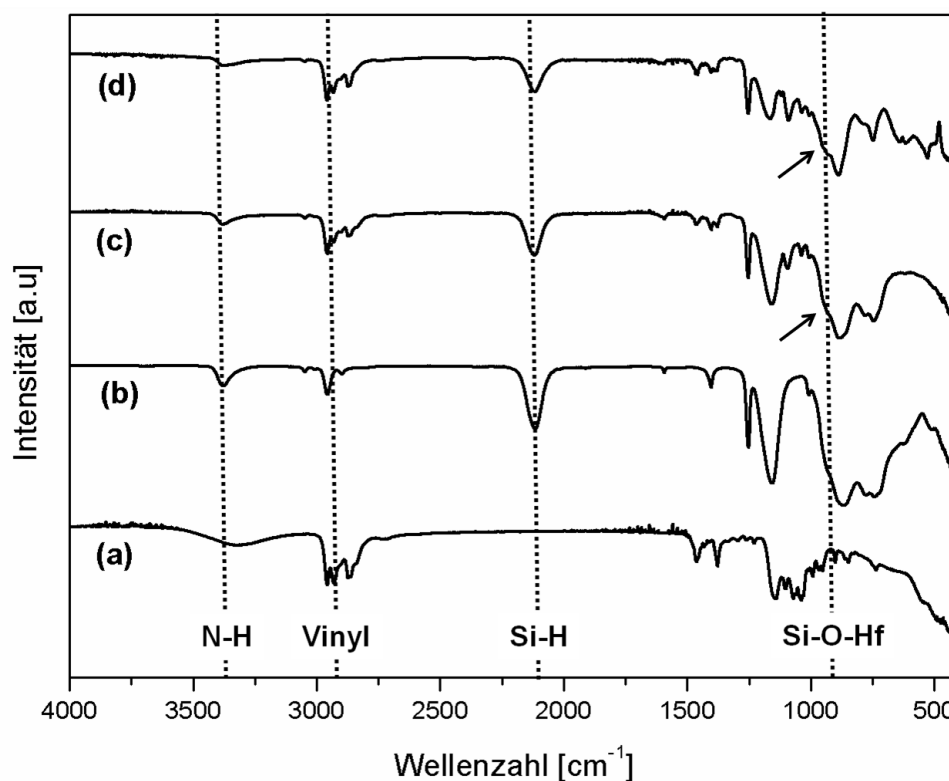


Abbildung 4-8:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des reinen Cyclotrisilazans (a) und des Hf-modifizierten Cyclotrisilazans (b).

#### 4.1.1.3 Ex situ Infrarot- und Ramanspektroskopie der Reaktion von HTT 1800 und Cyclotrisilazan mit Hafniumbutoxid

Die Modifizierung der Silazane wurde nicht allein durch NMR-Spektroskopie, sondern auch mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Wird die SiH-Bindung des Polysilazans durch den Hf-Precursor angegriffen, sollte dieses durch die Präsenz einer Si-O-Hf-Bindung nachgewiesen werden können. In **Abbildung 4-9** sind die Infrarotspektren von Hf-Alkoxid modifiziertem HTT 1800 gezeigt. Bei den Siliciumoxycarbiden kann nach der Modifizierung des Polysiloxans im IR-Spektrum eine Bande bei  $959\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, dessen Auftreten auf eine Si-O-Hf-Gruppierung zurückzuführen ist. In den IR-Spektren lässt sich tatsächlich eine Schulter bei  $959\text{ cm}^{-1}$  detektieren, dessen Intensität mit dem Gehalt an Hafniumbutoxid zunimmt. Die Reaktion von Polysilazanen mit Metallalkoxiden wurde bereits mittels IR-Spektroskopie verfolgt. SAHA et al. untersuchten eine Mischung von Poly(ureamethylvinyl)silazan (kurz: PUVMS) mit Zirkonium-n-propoxid hinsichtlich ihres rheologischen Verhaltens [15]. Beim nicht modifizierten PUVMS – welches eine von Si(H)-N-

Gruppen aufgebaute Ringstruktur besitzt – tritt ab etwa 300 °C eine deutliche Viskositätserhöhung auf. Die Oligomere vernetzen dann letztlich über die Vinylgruppen in den Seitenketten, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Durch die Modifizierung des reinen PUVMS mit dem Alkoxid vermuten SAHA et al., dass die Silicium-Stickstoff-Bindungen des Rings aufgebrochen werden. Dadurch entstehen lineare Polymerketten, was die Viskosität herabsetzt. Durch die fehlende Ringstruktur findet die Viskositätserhöhung deutlich langsamer, aber kontinuierlich statt, was es zum Beispiel erlaubt, Fasern zu ziehen. Als Beweis für diese Theorie, wurden Infrarotspektren vermessen, die die Absorptionsbande von (Si-O-Zr)-Gruppen bei  $975\text{ cm}^{-1}$  zeigen. Die Bildung einer (Si-O-Zr)-Gruppe wurde ebenso von IONESCU und LINCK et al. schwingungsspektroskopisch durch die Reaktion eines Polysiloxans mit Zirkoniumalkoxid bei  $950\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen [14].



**Abbildung 4-9:** Infrarotspektren von a)  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ , b) HTT 1800 und c, d) Alkoxid modifiziertes HTT 1800 mit einem Volumenverhältnis von HTT 1800 zu Hafniumbutoxid von 70:30 (b) und 50:50 (c).

Das Auftreten der (Si-O-Hf)-Bande wird nach der Reaktion des Hf-Precursors gemäß dem postulierten Mechanismus (a) an der Silylgruppe erwartet. Dass tatsächlich die Reaktion des  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  an den Si-H-Gruppen stattfindet, wird durch die deutlich abnehmende Intensität eben jenes Signals bei  $2120\text{ cm}^{-1}$  bestätigt. Zusätzlich zeigt sich bei etwa  $3380\text{ cm}^{-1}$  die Valenzschwingung der NH-Gruppe, dessen Intensität stetig abnimmt. Bei den Spektren wurde dann eine Untergrundkorrektur durchgeführt und anschließend auf die Intensität der

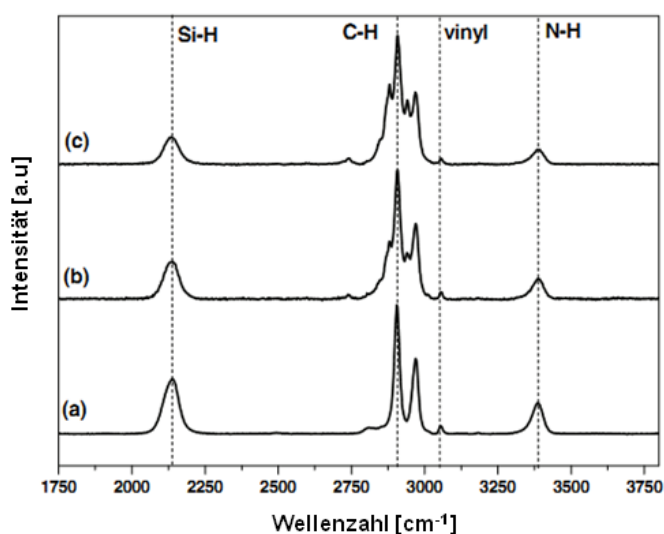


Methylbande normiert, da diese funktionelle Gruppe nicht mit dem Alkoxid reagiert. Somit kann der Konzentrationseffekt berücksichtigt und die Intensität einzelner Banden direkt verglichen werden. In **Tabelle 4-1** sind die Intensitätsänderungen der beteiligten funktionellen Gruppen gezeigt. Relativ zueinander nimmt die Intensität der N-H-Absorptionsbande stärker ab als die der Si-H-Bande.

**Tabelle 4-1:** Intensitätsverhältnisse der FT-IR Absorptionsbanden von Si-H und N-H bezogen auf die Absorptionsbande von Methyl für reines HTT 1800 und Hf-modifiziertes HTT 1800.

	$\frac{I_{\text{SiH}}}{I_{\text{CH}_3}}$	$\frac{I_{\text{NH}}}{I_{\text{CH}_3}}$	Abnahme Si-H / %	Abnahme N-H / %
HTT 1800	2.17	0.70	-	-
70 : 30	1.14	0.26	47.5	62.9
50 : 50	0.78	0.15	64.1	78.6

Die Ramanspektren von reinem und modifiziertem HTT 1800 in **Abbildung 4-10** zeigen eine Schwingungsbande bei  $2135 \text{ cm}^{-1}$ , die einer Si-H Valenzschwingung zuzuordnen ist. Weiterhin werden bei folgenden Wellenzahlen Absorptionsbanden detektiert:  $2908 \text{ cm}^{-1}$  (Methylgruppen),  $3055 \text{ cm}^{-1}$  (Vinylgruppen) und  $3385 \text{ cm}^{-1}$  (Aminogruppen). Erneut wurde die Intensität der Absorptionsbande, die der Valenzschwingung von Methylgruppen zugeordnet werden kann, normiert, da diese nicht an der Reaktion teilnimmt. Nach der Normierung stellt sich heraus, dass ebenso die Absorptionsbande bei  $3055 \text{ cm}^{-1}$  in ihrer Intensität konstant bleibt, was bereits in der  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie beobachtet werden konnte.



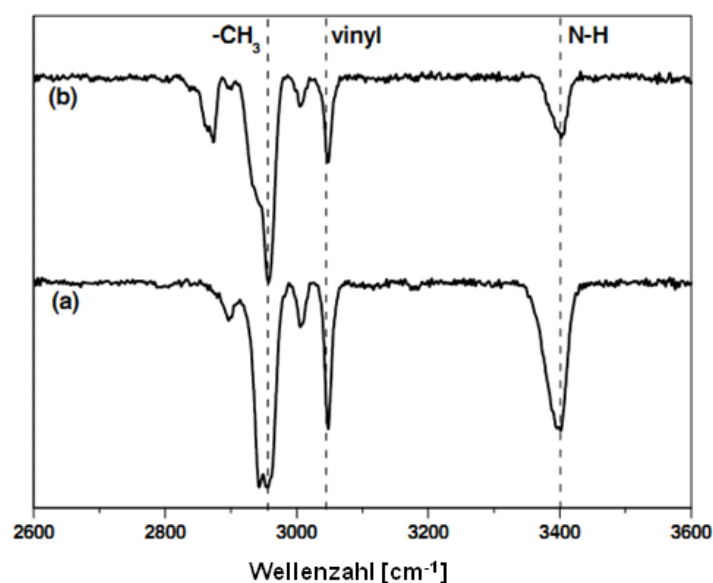
**Abbildung 4-10:** Ramanspektren von a) HTT 1800 und b, c) Alkoxid modifiziertes HTT 1800 mit einem Volumenverhältnis von HTT 1800 zu Hafniumbutoxid von 70:30 (b) und 50:50 (c).

Werden die Intensitäten der relevanten Absorptionsbanden zu derjenigen der Methylgruppen ins Verhältnis gesetzt und für die verschiedenen Zusammensetzungen berechnet, so kann generell eine Abnahme derselben beobachtet werden (**Tabelle 4-2**).

**Tabelle 4-2:** Intensitätsverhältnisse der Raman Absorptionsbanden von Si-H und N-H bezogen auf die Absorptionsbande von Methyl für reines HTT 1800 und Hf-modifiziertes HTT 1800.

	$\frac{I_{\text{SiH}}}{I_{\text{CH}_3}}$	$\frac{I_{\text{NH}}}{I_{\text{CH}_3}}$	Abnahme Si-H / %	Abnahme N-H / %
HTT 1800	0.423	0.238	-	-
70 : 30	0.284	0.153	32.8	35.7
50 : 50	0.203	0.109	52.0	54.2

Sowohl die FT-IR- als auch die NMR-Spektroskopie belegen, dass ein Angriff des Hf-Precursors nach den beiden postulierten Mechanismen (a) und (b) abläuft. Demgegenüber stehen beim Cyclotrisilazan nur die Aminogruppen zur Vernetzung mittels Hf-Alkoxid zur Verfügung. Die Substitutionsreaktion wurde mittels FT-IR-Spektroskopie verfolgt und ist in **Abbildung 4-11** gezeigt. Analog zum Polysilazan HTT 1800 wurden FT-IR-Spektren verschiedener Zusammensetzung aufgenommen und diese nach einer Untergrundkorrektur normiert. Auch in diesem Fall zeigt sich eine deutliche Abnahme der Intensität der NH-Gruppe von etwa 30 %.

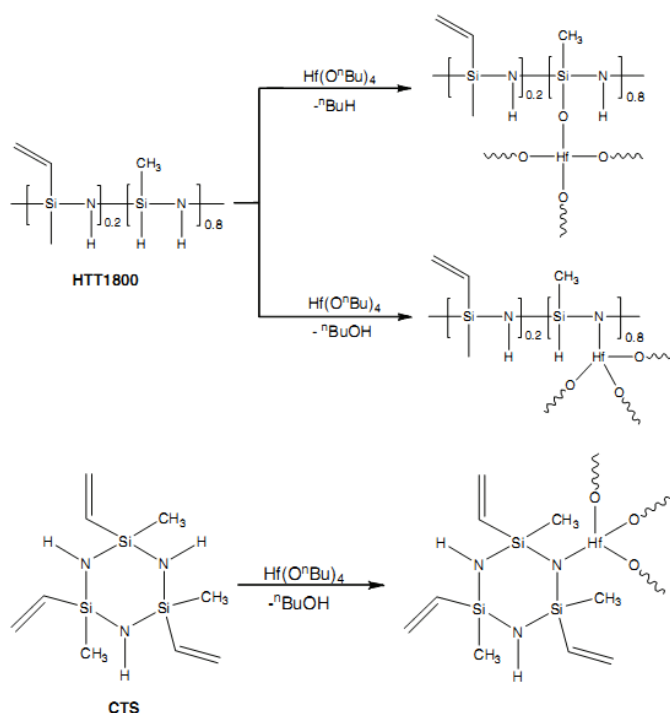


**Abbildung 4-11:** Infrarotspektren von a) Cyclotrisilazan und b) Alkoxid modifiziertes Cyclotrisilazan mit einem Volumenverhältnis von 70:30.

Die IR- und Ramanspektroskopie ist ein probates Mittel, um den Reaktionsmechanismus von (Poly-)Silazanen mit Metallalkoxiden nachvollziehen zu können. Im Grunde genommen reagieren im Fall des Polysilazans HTT 1800 sowohl die SiH- als auch die NH-Bindung unter Ausbildung einer (Si-X-Hf)-Gruppierung ( $X = O, N$ ). Die Frage, inwieweit durch die unterschiedliche Precursorarchitektur (und damit die voneinander verschiedene Reaktivität der Precursor) die Mikrostrukturentwicklung beeinflusst wird, ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

#### 4.1.2 Einfluss der Precursorarchitektur auf die Mikrostruktur

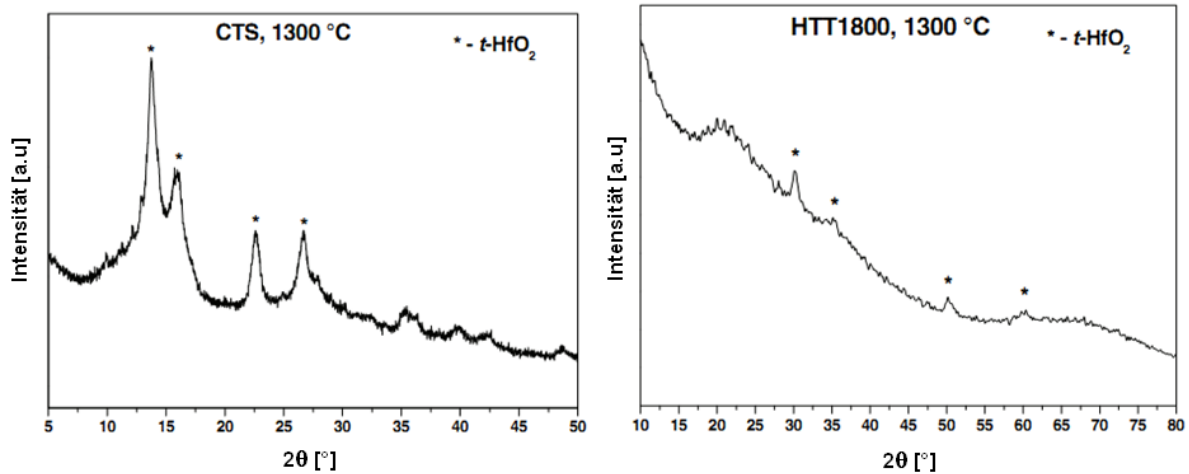
Das Cyclotrisilazan und das Polymer HTT 1800 unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus, sondern auch in ihrer Reaktivität gegenüber Metallalkoxiden. Während durch die Vernetzung des Polysilazans über den Hf-Precursor eine ungeordnete Struktur entsteht, ist im Falle des Monomers eine geordnetere Struktur möglich. In **Abbildung 4-12** sind die Reaktionspfade von HTT 1800 und Cyclotrisilazan noch einmal zusammengefasst.



**Abbildung 4-12:** Reaktion von Hafniumbutoxid mit HTT 1800 und Cyclotrisilazan. Während beim Monomer lediglich die NH-Funktion zur Reaktion zur Verfügung steht, ist beim Polysilazan HTT 1800 noch zusätzlich die SiH-Gruppe zur Vernetzung vorhanden.

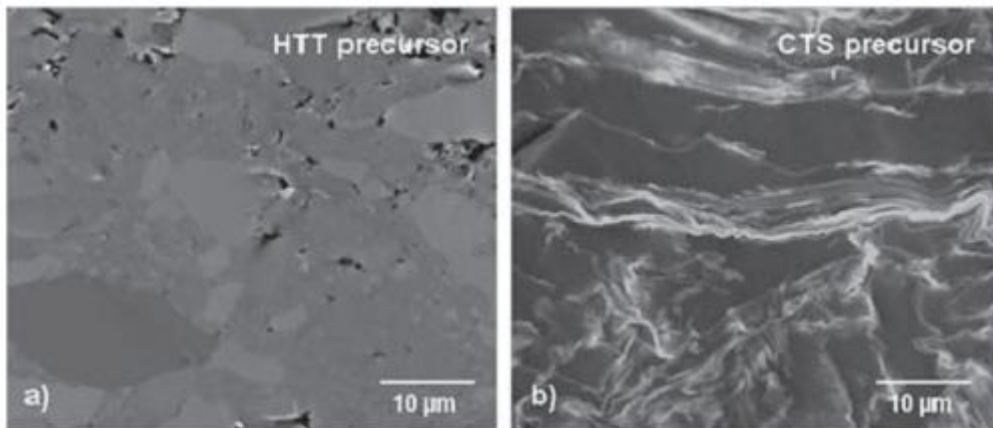
Beim Polysilazan HTT 1800 findet eine Reaktion des Hafniumalkoxids an der Amino- und Silylgruppe statt, wobei entweder 1-Butanol oder n-Butan abgespalten werden. Beim Cyclotrisilazan werden nur die Protonen der Aminogruppe durch die Hf-Spezies substituiert. Die geringe keramische Ausbeute wurde durch Verwendung von AIBN als Vernetzungskatalysator erhöht. Nach der Vernetzung und Pyrolyse beider Silazane bei 1300 °C unter Argon zeigen die Röntgendiffraktogramme (**Abbildung 4-13**), dass sich in beiden Fällen tetragonales Hafniumdioxid gebildet hat. Die Auswertung der Halbwertsbreite der Reflexe nach der Debye-Scherrer-Gleichung zeigt, dass die Kristallitgröße etwa 5 nm im Fall des Polysilazans HTT 1800 beträgt, während diese im Fall des vernetzten Monomers etwa 12 nm beträgt. Aus dem Röntgendiffraktogramm wird zudem deutlich, dass die Kristallisation

der Metalloxidphase im Fall des HTT 1800 deutlich geringer ist als für das Cyclotrisilazan. Die Ursache kann einerseits die unterschiedliche Verteilung des  $\text{HfO}_2$  als auch ein Konzentrationseffekt sein, wie später noch diskutiert wird.



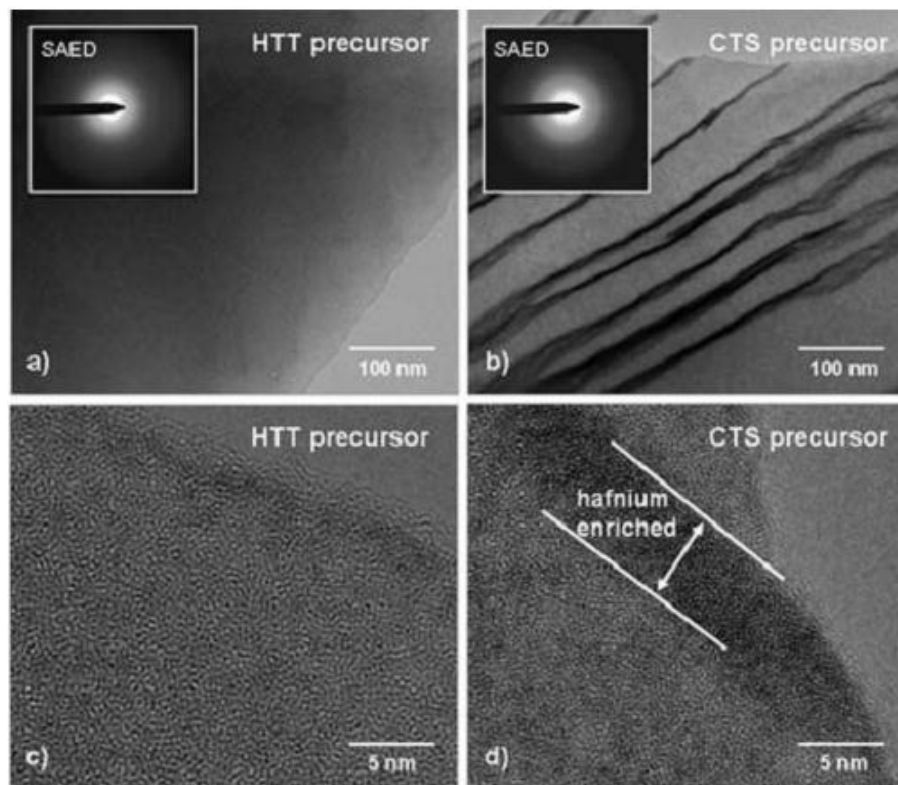
**Abbildung 4-13:** Röntgendiffraktogramme von Hf-modifiziertem Polysilazan und Cyclotrisilazan nach der Pyrolyse unter Argon bei 1300 °C. In beiden Fällen handelt es sich bei den markierten Reflexen um tetragonales Hafniumdioxid.

Das Auftreten von Hafniumdioxid als kristalline Phase kann durch eine nicht vollständige Umsetzung des Hf-Precursors mit dem Cyclotrisilazan erklärt werden, bedingt durch das gewählte molare Verhältnis beider Edukte. Zusätzlich ist aus sterischen Gründen eine vollständige Umsetzung unwahrscheinlich (**Abbildung 4-18**). Diese Tatsache bedingt, dass dennoch die Bildung von  $\text{t-HfO}_2$  nach der Pyrolyse des modifizierten Cyclotrisilazans im Röntgendiffraktogramm beobachtet wird. Weitere XRD-Aufnahmen zeigen zusätzlich, dass beide Hf-modifizierte Precursoren nach der Pyrolyse bei 1100 °C röntgenamorph sind und die Kristallisation erst oberhalb dieser Temperatur einsetzt. Ein ähnliches Verhalten wurde für das  $\text{SiHfOC}$  festgestellt. Das von HTT 1800 abgeleitete  $\text{SiHfCNO}$  nach der Pyrolyse bei 1100 °C zeigt im Elektronenrückstreubild im REM eine relativ indifferente Mikrostruktur (**Abbildung 4-14**). Leichte Kontrastunterschiede können entweder auf eine lokale Anreicherung bzw. Verarmung von Hafnium oder eine unterschiedliche Verdichtung zurückgeführt werden. Zusätzlich ist die von HTT 1800 abgeleitete Keramik deutlich poröser als die von Cyclotrisilazan. Im Gegensatz dazu sind bei Verwendung des CTS-Monomers im REM deutliche Unterschiede im Kontrast in Form von Strängen zu erkennen, wie sie zuvor für Übergangsmetall-modifiziertes  $\text{SiCN}$  bisher noch nicht beobachtet worden sind. Untersuchungen mit EDX belegen, dass es sich hierbei um  $\text{HfO}_2$  in einer Matrix aus  $\text{SiCN}$  handelt.



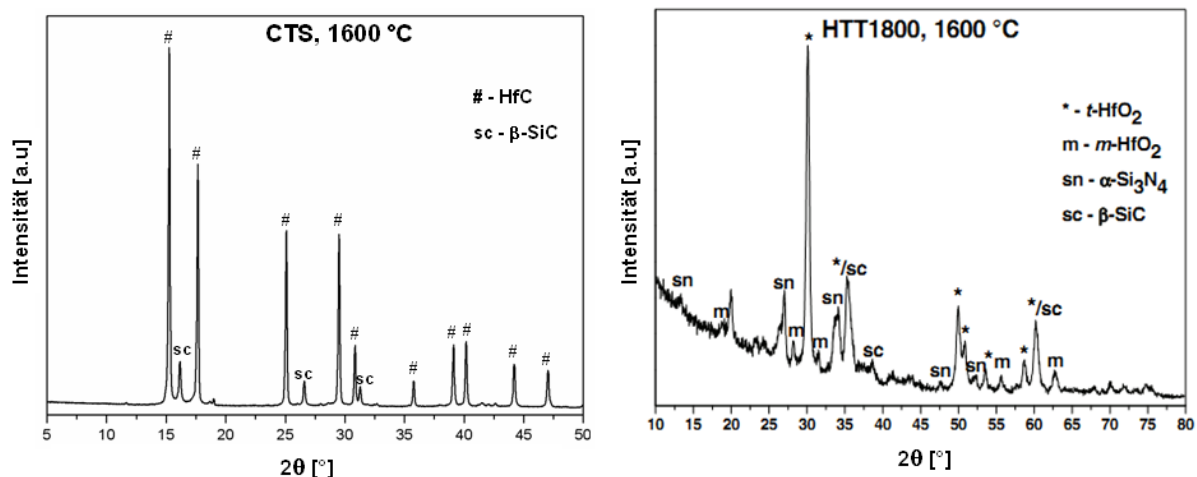
**Abbildung 4-14:** REM Rückstreubilder von Hafnium modifiziertem HTT 1800 (a) und Cyclotrisilazan (b) nach der Pyrolyse bei 1100 °C [106].

TEM-Aufnahmen dieser Materialien bestätigen die Beobachtungen der Rasterelektronenmikroskopie (**Abbildung 4-15**). Das SiHfCNO basierend auf HTT 1800 weist einen sehr homogenen Phasenkontrast auf (a), geringe Unterschiede im Kontrast können als Dünnungseffekt durch die Präparation aufgefasst werden.



**Abbildung 4-15:** TEM Hellfeld-Aufnahmen von SiCN nach der Pyrolyse bei 1100 °C, abgeleitet von HTT 1800 (a, c) und von Cyclotrisilazan (b, d). Die TEM Aufnahmen sind komplementär zu den REM-Aufnahmen in **Abbildung 4-14**, da keine Hf-Segregation in (a), aber ein starker Kontrastunterschied in Form von Strängen in (b) festgestellt werden kann. Im letzten Fall entspricht dieses einer lokalen Anreicherung an Hafnium. Die entsprechenden SAED Bilder sind in (a) und (b) abgebildet und zeigen, dass die Bereiche noch immer amorph sind. Die HRTEM Aufnahmen zeigen, dass keine Anreicherung an Hafnium erfolgt, allerdings lokal ein schwacher Phasenkontrast in (c) sichtbar ist, während in (d) die Hafnium-Phase stark angereichert ist und in Strängen diagonal durch das Bild verläuft [106].

Auch bei HRTEM Aufnahmen zeigt sich, dass keine Anreicherung an Hafniumoxid erfolgt ist. Allerdings ist lokal ein schwacher Phasenkontrast erkennbar. Dennoch liegt ein Großteil des Hafniums amorph in dem SiCN vor und ist auf atomarer Ebene in der Keramik verteilt. Im Gegensatz dazu ist, wie schon bei den REM-Aufnahmen zuvor, bei dem Cyclotrisilazan abgeleitetem SiCN ein starker Phasenkontrast in Form von Strängen zu erkennen. Die SAED Abbildungen beider Keramiken zeigen diffuse Ringe und belegen somit, dass diese amorph sind. Trotz der lokalen Anreicherung an Hafnium im Fall des SiCN basierend auf Cyclotrisilazan ist noch keine Kristallisation eingetreten. Somit ist bis zu dieser Temperatur nicht die Kristallisation der beteiligten Phasen different, wohl aber unterscheiden sich diese Materialien hinsichtlich der Dispergierung des Hafniums. Die unterschiedliche Verteilung kann auch als Ursache für die frühere und deutlichere Kristallisation des  $\text{HfO}_2$  nach der Pyrolyse bei 1300 °C gesehen werden.

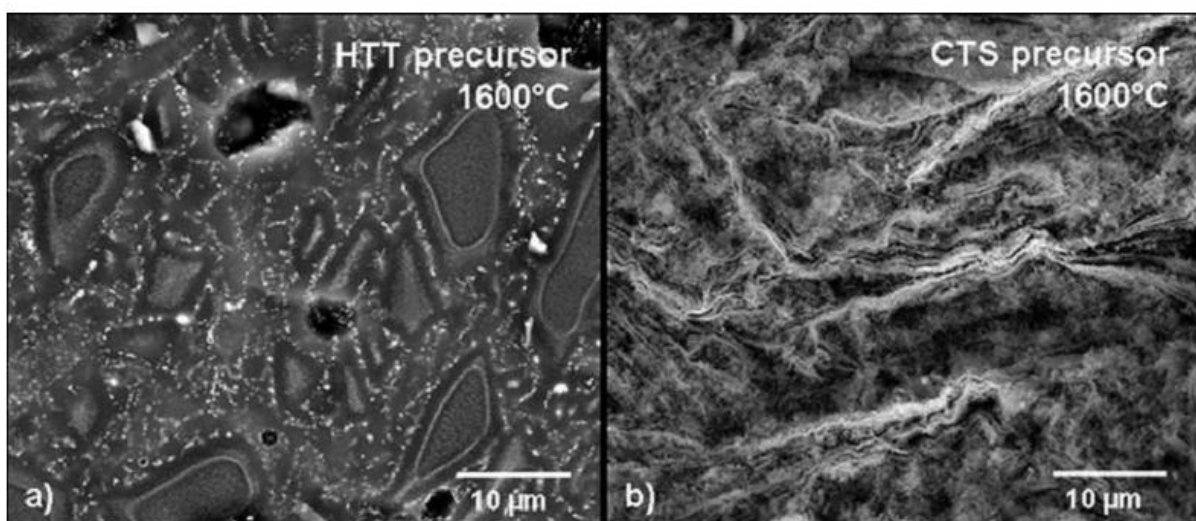


**Abbildung 4-16:** Röntgendiffraktogramme von Hf-modifiziertem Polysilazan und Cyclotrisilazan nach der Auslagerung unter Argon bei 1600 °C für 5 h. Für das Cyclotrisilazan abgeleitete SiHfCN finden sich zwei kristalline Phasen: β-SiC und HfC(N). Beim HTT 1800 hingegen ist noch immer das  $\text{HfO}_2$  in der Matrix verteilt.

Eine homogene Verteilung im SiCN(O) Netzwerk führt zu einer größeren Stabilität und die Kristallisation setzt erst bei höheren Temperaturen ein. Nach einer Auslagerung bei 1600 °C sind im Röntgendiffraktogramm des Cyclotrisilazan abgeleiteten SiCN zwei kristalline Phasen zu analysieren: β-SiC und HfC. Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit EDX belegen, dass es sich um kubisches Hafniumcarbid handelt. Allerdings konnte im EDX auch Stickstoff nachgewiesen werden, der als Dotierungsmittel fungiert und HfC(N) bildet. Die Bildung von Siliciumcarbid ist auf die Reaktion von phasensepariertem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit freiem Kohlenstoff zurückzuführen. Das Hafniumcarbid bildet sich via carbothermischer Reaktion aus dem Hafniumdioxid unter Ausgasung von CO. Die Auslagerung geht mit einem großen Massenverlust von 33 Gew.-%



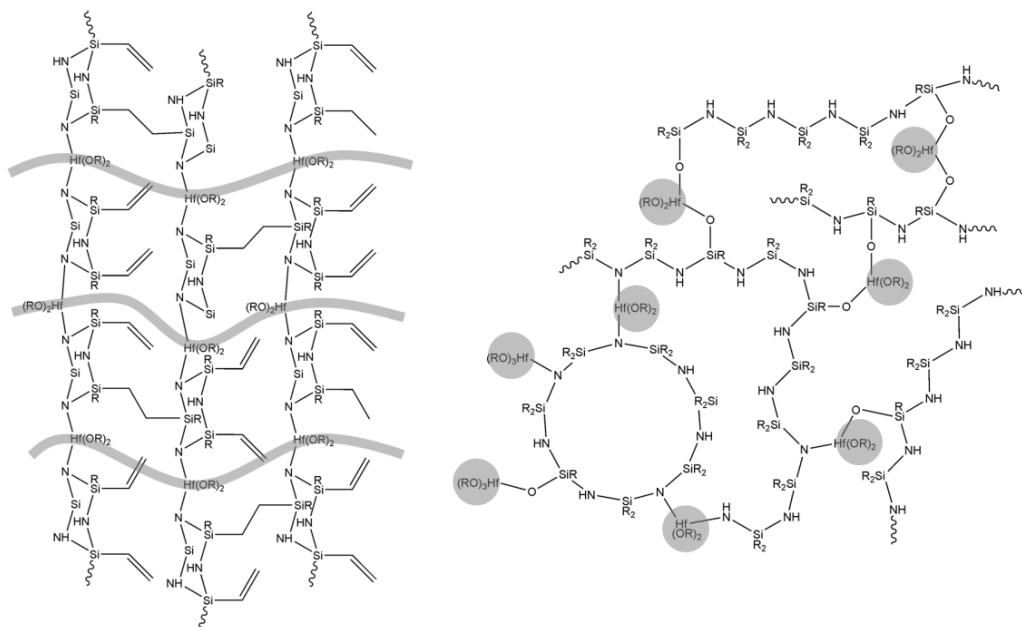
einher. Anders verhält sich das HTT 1800 abgeleiteten SiCN. Der Massenverlust ist mit 19 Gew.-% deutlich geringer und das Röntgendiffraktogramm – gezeigt in **Abbildung 4-16** – belegt, dass noch immer  $\text{HfO}_2$  die kristalline Phase mit dem größten Anteil ist. Neben der tetragonalen Modifikation tritt auch m- $\text{HfO}_2$  auf, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die zur Stabilisierung der tetragonalen Phase notwendige kritische Partikelgröße überschritten worden ist. Zusätzlich zeigen sich noch Reflexe von Siliciumnitrid und Siliciumcarbid in geringen Mengen, was wiederum eine deutlich bessere thermische Stabilität des HTT 1800 abgeleiteten SiCN indiziert. Demzufolge beeinflusst unter anderem die Verteilung des Übergangsmetalls in einer SiCN-Matrix die thermische Stabilität einer Keramik. Eine homogene Verteilung hat einen positiven Effekt hinsichtlich der thermischen Beständigkeit, wie es für das auf HTT 1800 basierende SiCN gezeigt werden konnte. Im Gegensatz dazu führt eine starke lokale Anreicherung des Hafniums dazu, dass die Matrix an Hafnium verarmt ist und sich das „reine“ SiCN(O) unter Bildung von  $\beta$ -SiC bei gleichzeitiger Ausgasung von Stickstoff bei hohen Temperaturen zersetzt. Im Grunde genommen handelt es sich hierbei um einen Grenzfall, bei dem das Zersetzungsverhalten dem von reinem Polysilazan abgeleiteten SiCN ähnlich ist. Tatsächlich zersetzt sich reines HTT 1800 nach Auslagerung bei 1600 °C ausschließlich unter Bildung von Siliciumcarbid und einem Massenverlust von etwa 50 %. Im direkten Vergleich von reinem und Hf-modifiziertem HTT 1800 zeigt sich somit eine deutliche Verbesserung der Stabilität. Wenngleich die Verteilung des Übergangsmetalls eine Schlüsselposition bezüglich der thermischen Stabilität der Keramik einnimmt, so ist sie wohl nicht der einzige Faktor, den es zu berücksichtigen gilt. Ebenso kann der Gehalt an Metalloxid ausschlaggebend sein.



**Abbildung 4-17:** REM Rückstreubilder von Bruchflächen an Hafnium modifizierten PDCs ausgelagert bei 1600 °C auf Basis von (a) HTT 1800 und (b) Cyclotrisilazan. Die in **Abbildung 4-14** und **Abbildung 4-15** gezeigten intrinsischen, mikrostrukturellen Charakteristika beider PDCs werden auch nach der Auslagerung bei 1600 °C beibehalten [106].



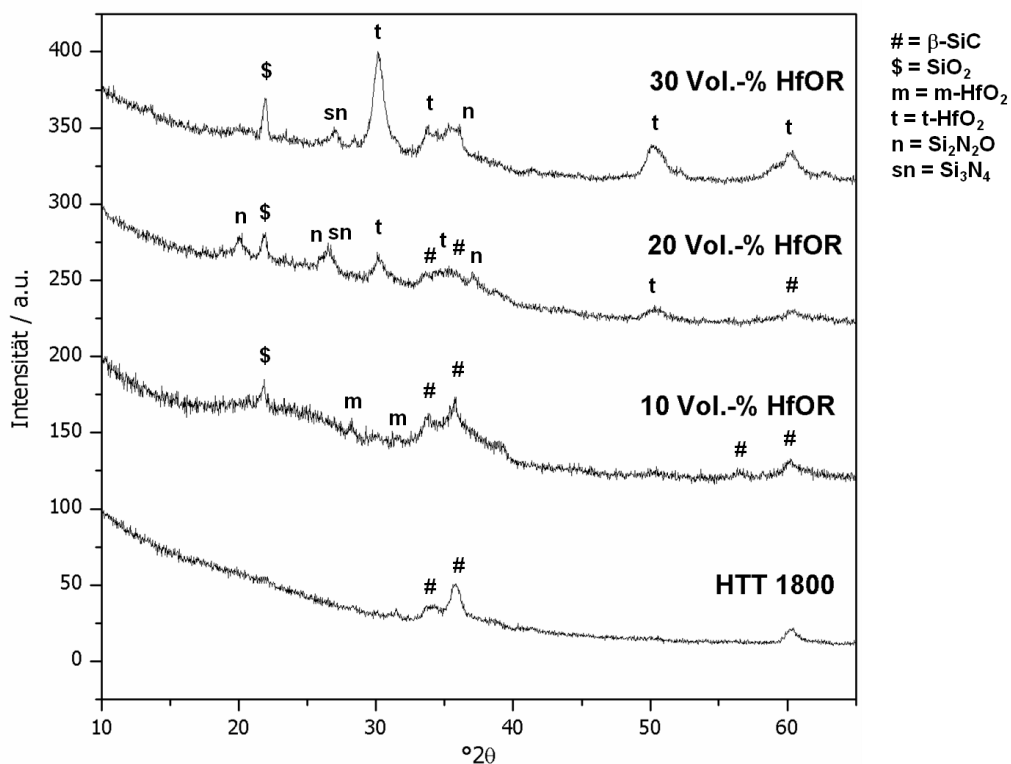
LINCK verwendete zur Modifikation des HTT 1800 einen deutlich höheren Gehalt an Metallalkoxid, was nach der Auslagerung zu einem ähnlichen Ergebnis führt wie für das Cyclotrisilazan abgeleitete  $\text{SiCN}^3$ . Sehr wahrscheinlich – aber noch unbestätigt – ist, dass sich das  $\text{ZrO}_2$  aufgrund des höheren Gehalts leichter lokal anreichert und kristallisiert. Dieses führt zu einer ähnlichen Situation, wie für das Cyclotrisilazan beschrieben: die  $\text{SiCN}(\text{O})$  Matrix beginnt sich bei hohen Temperaturen zunächst zu separieren und dann über  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter Bildung von  $\beta\text{-SiC}$  und Ausgasung von Stickstoff zu zersetzen. Das Metalloxid reagiert dann mit freiem Kohlenstoff zum entsprechenden Carbid. In **Abbildung 4-17** sind die REM Aufnahmen (BSE) beider Keramiken nach der Auslagerung bei 1600 °C gezeigt. Letztendlich zeigt sich, dass die erwähnten mikrostrukturellen Charakteristika sowohl beim HTT 1800 als auch beim Cyclotrisilazan-abgeleitetem  $\text{SiCN}$  nach der Auslagerung erhalten bleiben. Das  $\text{SiCN}$  auf Basis des Cyclotrisilazans zeigt noch immer die Stränge, die nun allerdings aus Hafniumcarbid bestehen, wie EDX Messungen belegen. Im Vergleich zum HTT 1800 ist die Keramik auch deutlich poröser, was dem hohen Massenverlust geschuldet ist und noch einmal den positiven Einfluss einer homogenen Verteilung an Hafnium unterstreicht. Wie kommt die unterschiedliche Verteilung von Hafnium in der Matrix zustande? Ursache ist die unterschiedliche Architektur der jeweiligen Polymere, gezeigt in **Abbildung 4-18**. Im Fall der von Cyclotrisilazan abgeleiteten Keramik kann der Hafniumprecursor aus sterischen Gründen vermutlich nicht vollständig substituiert werden.



**Abbildung 4-18:** Mögliche molekulare Strukturen von Cyclotrisilazan (links) und HTT 1800 (rechts) als Modell zur Beschreibung der unterschiedlichen Verteilung an Hafnium [106].

<sup>3</sup> C. Linck, geplante Dissertation

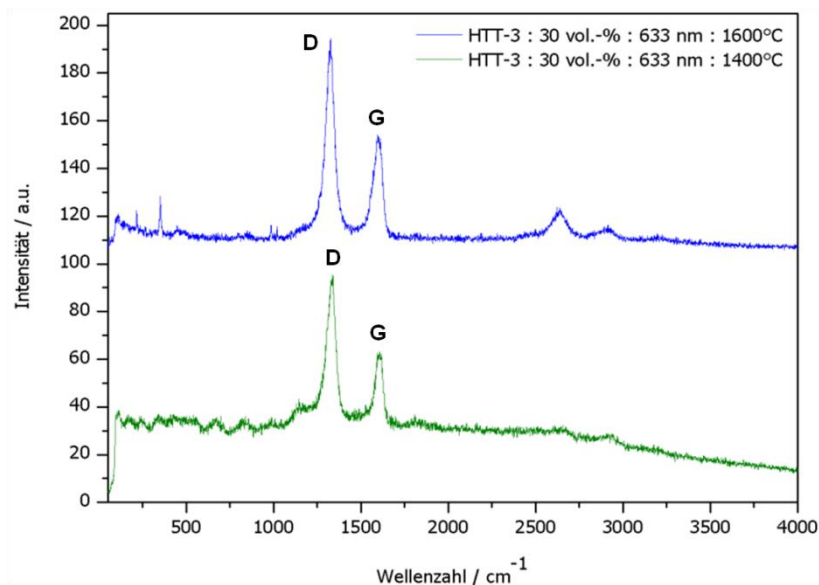
Zusätzlich werden durch das AIBN die Vinylgruppen miteinander verknüpft, und die Sessel des Cyclotrisilazans (analog zum Cyclohexan) so angeordnet, dass sich eine Verteilung des Hafniums ergibt, die nach der Pyrolyse zu den beobachteten Strängen führt. Im Gegensatz dazu sind im Polysilazan HTT 1800 die Polymerketten willkürlich über das Hafniumalkoxid vernetzt, was zu einer homogenen Verteilung des Übergangsmetalls in der Keramik nach der Pyrolyse führt. Zur Untersuchung der Polymerstruktur werden weitere Untersuchungen durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme von Hafniumalkoxid modifiziertem HTT 1800 abgeleiteten SiHfCNO nach der Auslagerung bei 1400 °C für 5 h mit verschiedenen Gehalten an Hf-Precursor sind recht indifferent, wie in **Abbildung 4-19** gezeigt. Bei reinem HTT 1800 abgeleiteten SiCN wird ausschließlich Siliciumcarbid detektiert, während mit der Modifikation des Polymers und zunehmendem Gehalt auch immer deutlicher Hafniumdioxid gebildet wird. Allerdings wird bei niedrigen Gehalten an Metallprecursor (10 Vol.-% im Ausgangsmaterial) praktisch kein tetragonales Hafniumdioxid gebildet, stattdessen finden sich Reflexe sehr geringer Intensität der monoklinen Modifikation. Dass Fehlen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  als kristalline Phase deutet auf dessen Zersetzung durch carbothermische Reaktion und zeigt die Instabilität des SiCN unter diesen Bedingungen. Wird der Gehalt an Hafnium weiter auf 20 Vol.-% im Ausgangsgemisch erhöht, so zeigt sich nach der Auslagerung ein anderes Bild. So bildet sich t- $\text{HfO}_2$  unter gleichzeitigem Rückgang von  $\beta$ -SiC.



**Abbildung 4-19:** Röntgendiffraktogramme von SiCN auf Basis von HTT 1800 nach Auslagerung bei 1400 °C für 5 h in Abhängigkeit des Gehalts an Hafniumalkoxid im Reaktionsgemisch vor der Vernetzung.

Durch die Anwesenheit der Metalloxidphase wird die Zersetzung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  inhibiert, da es im Diffraktogramm nun detektiert werden kann. Zusätzlich bildet sich mit  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (= Sinoit) eine zusätzliche kristalline Phase aus.

Nitridosilicate können sich nur in reduzierender Atmosphäre bilden, da in Anwesenheit von Sauerstoff Oxidation zum Silicat erfolgt. Sinoit ist sehr selten und kommt üblicherweise nur in Meteoritengestein vor [107]. RYALL et al. berechneten die freie Enthalpie für die Bildung von Sinoit aus Silica und Siliciumnitrid bei 1400 °C zu ungefähr -10 kcal [108]. Dennoch konnte die Bildung des Nitridosilicats über eine Festkörperreaktion nur dann beobachtet werden, wenn dieses bereits in kleinen Mengen katalytisch vorlag. Die Erhöhung des Gehalts an Hafniumbutoxid führt dazu, dass das Sinoit nicht mehr im Röntgendiffraktogramm detektiert werden kann. Womöglich wird bei niedrigeren Gehalten an Hf-Precursor während der Mikrostrukturentwicklung durch Umlagerungen  $\text{SiN}_2\text{O}_2$  Zentren gebildet, die die Bildung des Sinoit ermöglichen. Durch die Erhöhung des Hf-Gehalts ist t-HfO<sub>2</sub> die Hauptphase, während  $\beta$ -SiC nicht mehr detektiert wird. Somit kann die Metalloxidphase das SiCN bzw.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auch bei höheren Temperaturen unter Argon stabilisieren und die Reaktion mit dem freien Kohlenstoff, dessen Anwesenheit durch Ramanspektren nachgewiesen werden konnte, inhibieren. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits bei den SiHfOC Keramiken beobachtet, wo die carbothermische Reaktion von Silica unterdrückt worden ist. Im Unterschied jedoch wird die Stabilisierung der Matrix nicht durch eine alternative Reaktion ermöglicht (im Fall von SiHfOC die Bildung von Hafnon), sondern durch die homogene Verteilung des Hafniums in der Matrix.

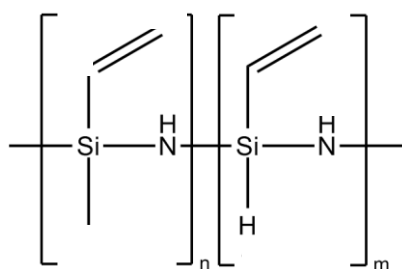


**Abbildung 4-20:** Ramanspektroskopie von SiHfCNO basierend auf Hf-modifiziertem HTT 1800 nach der Auslagerung bei 1400 °C und 1600 °C. Anregungswellenlänge 633 nm.

Mit Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1600 °C kann sowohl bei niedrigen Gehalten (10 Vol.-%) an Hafniumalkoxid im Ausgangsgemisch als auch bei hohen (30 Vol.-%) letzten Endes tetragonales und monoklines Hafniumdioxid detektiert werden. Außerdem wird in beiden Fällen auch die Bildung von geringen Mengen Hafnon beobachtet. Dessen Bildung geht eine Umlagerungsreaktion von gemischten Bindungen von  $\text{SiO}_x\text{N}_{4-x}$  zu  $\text{SiO}_4$  und  $\text{SiN}_4$  voraus. Das gebildete Siliciumdioxid wird von dem Hafniumdioxid abgefangen und es bildet sich via Festkörperreaktion Hafniumsilicat. Im Fall des SiHfCNO mit geringerem Gehalt an Hf wird, wie bereits bei 1400 °C, zusätzlich noch in geringen Mengen Sinoit  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  detektiert. Im Gegensatz dazu wird bei höheren Gehalten an Hafnium auch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gebildet, wie in **Abbildung 4-16** gezeigt. Wie bereits zuvor beschrieben wird mit der Modifikation des HTT 1800 die thermische Stabilität erhöht. Mit kontinuierlicher Erhöhung des Gehalts an Hafnium wird die Zersetzung des Siliciumnitrids und die carbothermische Reaktion zu Siliciumcarbid unterdrückt.

#### 4.1.3 Untersuchung der Polymer-Keramik-Umwandlung von mit Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan

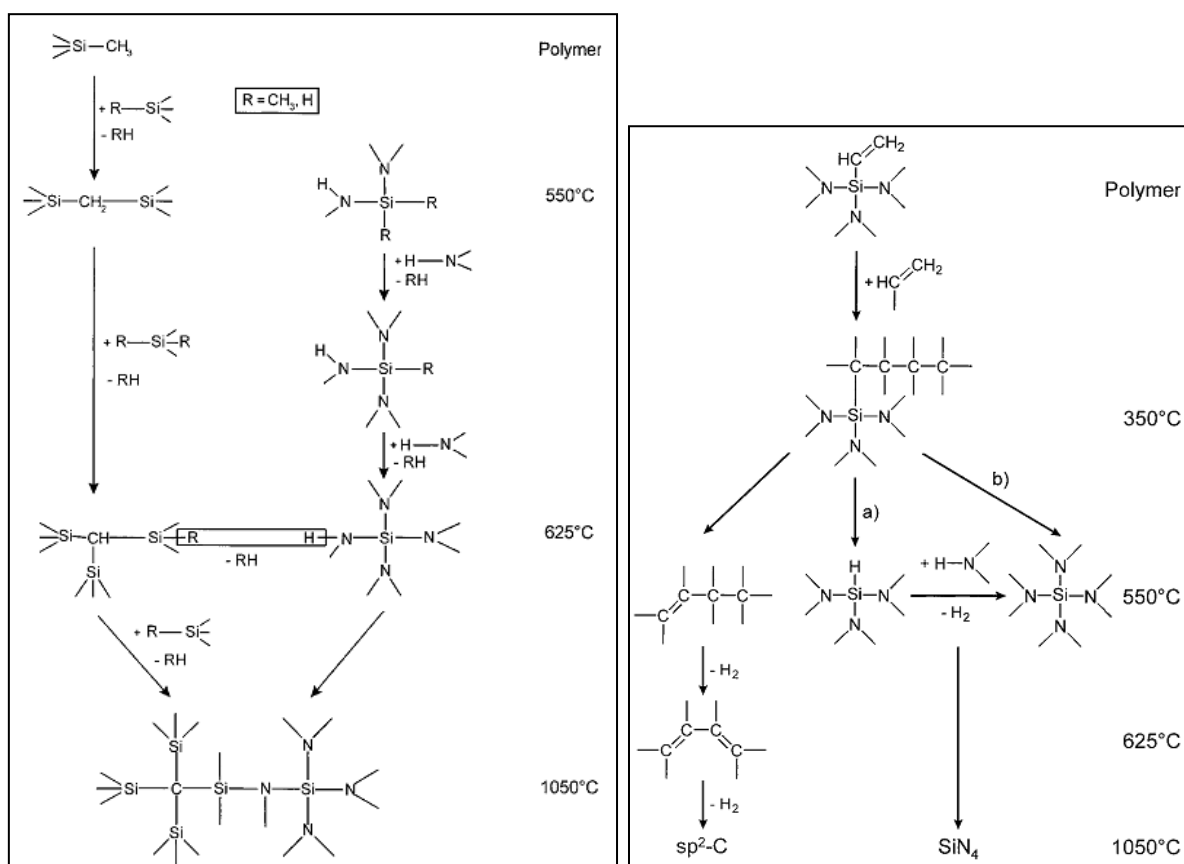
In den letzten zwei Dekaden wurden zahlreiche Studien zur Mikrostrukturentwicklung von polymerabgeleitetem SiCN und dessen Hochtemperaturverhalten veröffentlicht. Demzufolge fand ein breites Spektrum verschiedener Techniken, wie Röntgen- oder Neutronenbeugung (XRD, ND), Elektronenmikroskopie (REM/TEM) und Kernresonanzspektroskopie (NMR) Anwendung, um die Nano- und Mikrostrukturentwicklung als auch die Hochtemperaturstabilität zu beschreiben [43, 109-114]. Auch theoretische Ansätze und Modellierungsmethoden wie die „Molekulare Dynamik“ (MD) als auch „Reverse-Monte-Carlo“ (RMC) und Simulationen, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruhen, wurden zur Beschreibung herangezogen [11, 12, 115-117]. Das in dieser Arbeit verwendete Polysilazan HTT 1800 ist hauptsächlich linear aufgebaut, enthält aber auch cyclische Struktureinheiten. Am  $(R_2Si-NH)$ -Grundgerüst sind Methyl- und Vinylgruppen gebunden (**Abbildung 4-21**).



**Abbildung 4-21:** Im cyclisch aufgebauten Polysilazan HTT 1800 existieren zwei Strukturelemente, die im Verhältnis 80 : 20 ( $n : m$ ) vorliegen. Diese enthalten neben den Vinylgruppen entweder am Silicium gebundene Protonen oder Methylgruppen.

Die Polymer-Keramik-Umwandlung ist bisher im Detail noch nicht vollkommen verstanden, wohl hauptsächlich aufgrund der amorphen Mikrostruktur, die eine Charakterisierung erschwert. BILL und SEITZ haben sowohl die Umwandlung von Polyhydridomethylsilazan NCP 200 (kurz: PHMS), einem Copolymer bestehend aus Methyl- und Dimethylsilazan im Verhältnis 2 : 1 als auch die von Polyvinylsilazan VT50 (kurz: PVS) untersucht [101, 102]. Letzteres Polymer besteht aus Vinylsilazan-Einheiten mit etwa 10 %  $N(CH_3)_2$  terminalen Gruppen. Das in der Arbeit verwendete HTT 1800 weist Elemente aus diesen beiden Polymeren auf, weshalb dessen Polymer-Keramik-Umwandlung in Teilen ähnlich dieser beiden Polymere verläuft. In **Abbildung 4-22** ist der während der Pyrolyse ablaufende Mechanismus von PHMS gezeigt. Demzufolge findet etwa bei 550 °C die Ausbildung einer Methylenbrücke zwischen zwei  $R_3SiCH_3$  Einheiten unter Bildung von Alkanen und Wasserstoff statt. Weiterhin konnte mittels MAS-NMR über die veränderte chemische Verschiebung im  $^{29}Si$ -DEPT bestätigt werden, dass es in diesem Temperaturbereich zu Umlagerungsprozessen kommt. Dabei reagieren gemischte  $SiC_{4-x}N_x$  mit  $x \leq 3$  mit  $R_2NH$

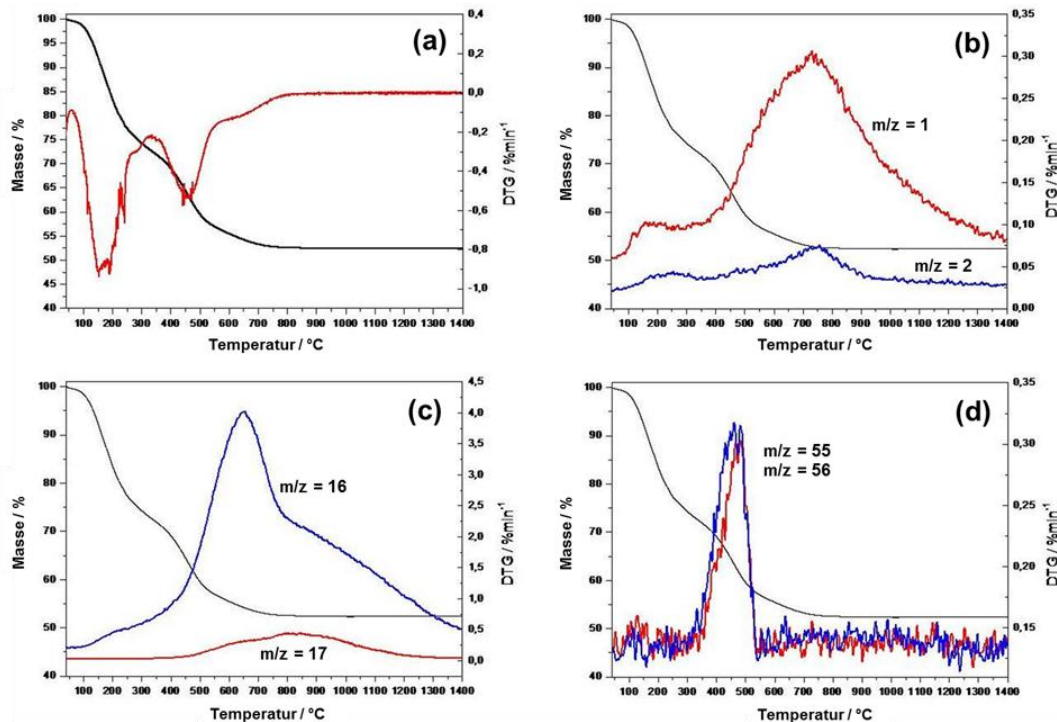
Zentren und bilden im finalen Schritt letztlich  $\text{SiN}_4$  Einheiten aus. Mit Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer zur Addition von  $\text{R}_3\text{SiCH}_3$  Einheiten an die zuvor gebildete Methylenbrücke, so dass letztlich eine  $\text{Si}_4\text{C}$  Umgebung ausgebildet wird. Außerdem vernetzen die beiden gebildeten Umgebungen miteinander und bilden bei etwa  $1050^\circ\text{C}$  ein amorphes Netzwerk miteinander, das mit weiterer Temperaturerhöhung wieder beginnt zu separieren und kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$  zu bilden.



**Abbildung 4-22:** (links) Allgemeines Schema zur Beschreibung der Polymer-Keramik-Umwandlung von Polyhydridomethylsilazan zu SiCN [101]). (rechts) Allgemeines Schema zur Beschreibung der Polymer-Keramik-Umwandlung von Polyvinylsilazan zu SiCN [101]). Die Reaktionswege a) und b) beschreiben die zwei Möglichkeiten zur Ausbildung von SiN<sub>4</sub> Zentren.

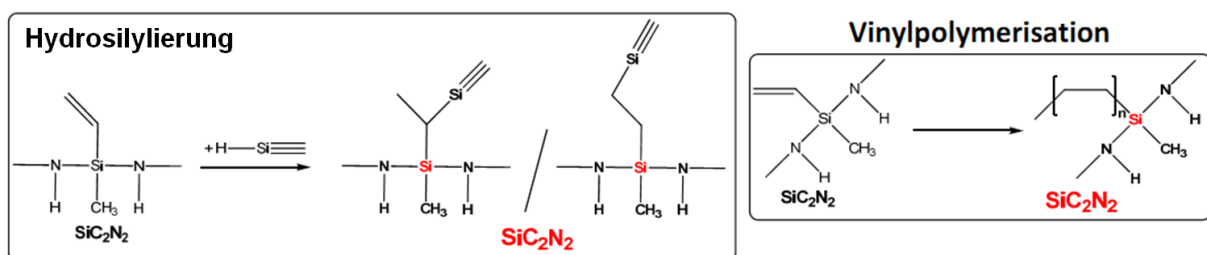
Im Fall des PVS ist die Situation ein wenig anders gelagert und in **Abbildung 4-22** dargestellt. Bei etwa 350 °C kommt es zu einer thermisch initiierten Polymerisation der Vinylgruppen unter Ausbildung von  $sp^3$  hybridisierten Kohlenstoffketten. Mit Erhöhung der Temperatur auf etwa 550 °C bis 625 °C kommt es zur Segregation der Kohlenstoffphase durch den Bruch der Si-C-Bindung. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Si-H-Bindung, die auch mittels IR-Spektroskopie direkt nachgewiesen werden konnte. Der zuvor abgespaltene Alkylrest eliminiert bei etwa 625 °C Wasserstoff unter Ausbildung eines konjugierten Polyens ( $sp^2$  Kohlenstoff). Die gleichzeitige Umlagerung zu  $SiN_4$  Zentren erfolgt entweder durch Aminierung der Si-H-Bindung unter Abspaltung von Wasserstoff (Möglichkeit (a) in **Abbildung 4-22**) oder direkt durch die Aminierung des  $SiN_3C$  Zentrums

(Möglichkeit (b) in **Abbildung 4-22**). Wird die Temperatur weiter auf etwa 1050 °C erhöht, so setzt allmählich die Phasenseparation zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ein. Die Polymer-Keramik Umwandlung des Polysilazans HTT 1800 modifiziert mit Hafnium-n-butoxid wurde zunächst mittels TG gekoppelter in situ MS bis 1400 °C untersucht (siehe **Abbildung 4-23**). Die thermogravimetrische Analyse des Precursors zeigt, dass die Umwandlung in eine Keramik in mehreren Stufen abläuft und die keramische Ausbeute etwa 53 % beträgt.



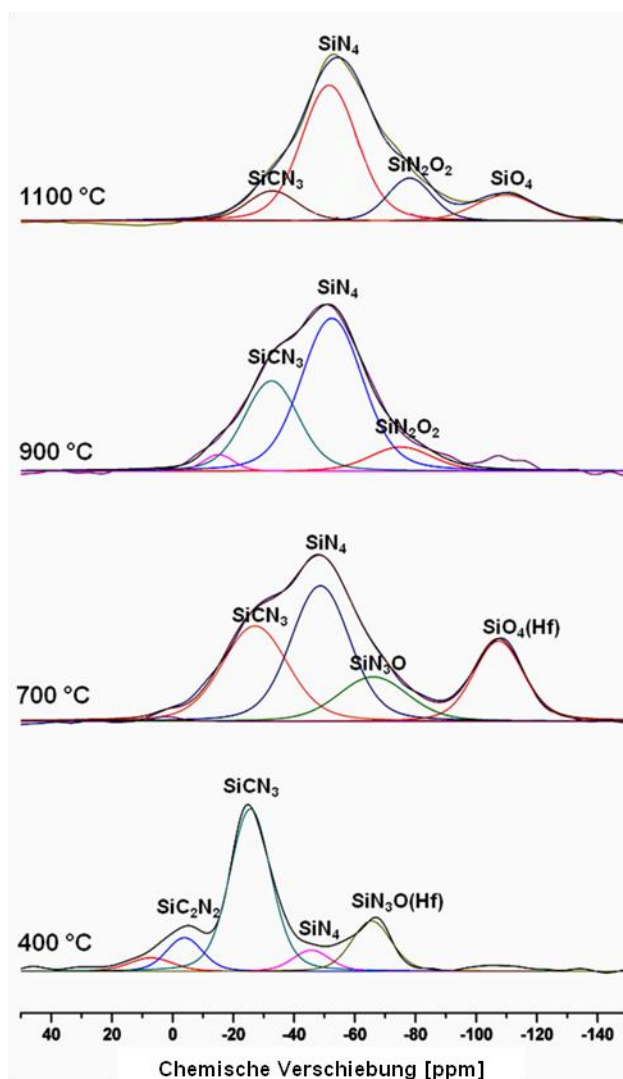
**Abbildung 4-23:** Thermogravimetrie (TG) von Polysilazan (HTT 1800) und DTG (erste Ableitung der TG) modifiziert mit 30 vol-%  $\text{Hf}(\text{OnBu})_4$ . Thermogravimetrische Analyse und Massenspektrometrie QMID Ionenstromkurven (QMID = Quasi Multiple Ion Detection) des Polysilazans HTT 1800 modifiziert mit 30 vol-%  $\text{Hf}(\text{OnBu})_4$  zeigt die Abspaltung von Wasserstoff ( $m/z = 1, 2$ ), Methan und Ammoniak ( $m/z = 16, 17$ ) als auch von Isobuten und dessen Fragmente ( $m/z = 56, 55$ ).

Der Massenverlust in der ersten Stufe ist auf die Ausgasung von Oligomeren zurückzuführen. Weiterhin findet bis etwa 300 °C bis 350 °C eine Vernetzung des Silazans statt, welche wie im Fall des PVS hauptsächlich über eine Hydrosilylierung und Vinylpolymerisation abläuft, wie es in **Abbildung 4-24** gezeigt ist.



**Abbildung 4-24:** Mögliche Reaktionsmechanismen während des Vernetzungsprozesses von HTT 1800 bis etwa 350 °C. Hauptsächlich laufen die Hydrosilylierung und Vinylpolymerisation ab [118].

Die beiden Vernetzungsmechanismen laufen ohne einen beobachtbaren Massenverlust ab. Der beobachtbare Massenverlust des Precursors von etwa 25 % während des Vernetzungsvorganges wird auf die Ausgasung von Oligomeren mit nur geringem Molekulargewicht zurückgeführt. Im Temperaturbereich von 400 °C bis 700 °C wird ein weiterer Massenverlust von etwa 20 % registriert, der auf die Keramisierung des modifizierten Precursors zurückzuführen ist. Mit der bis zu einer Temperatur von etwa 750 °C ablaufenden Keramisierung bildet sich letzten Endes eine SiHfCNO-Keramik. Mit Erhöhung der Temperatur bis 1400 °C wurde kein weiterer Massenverlust detektiert.

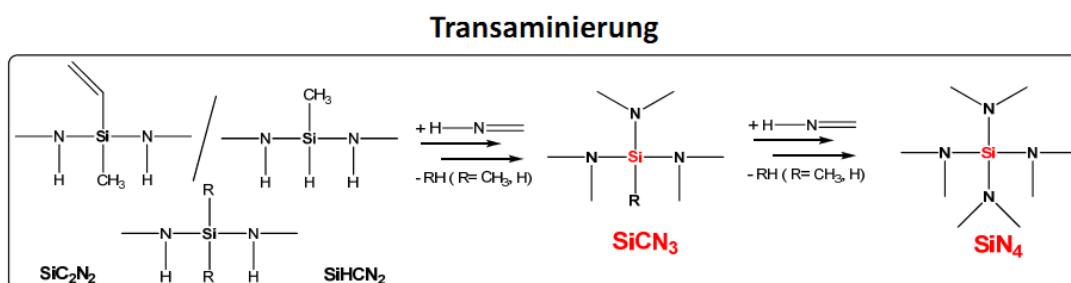


**Abbildung 4-25:**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spektren von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan HTT 1800 pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen unter Argon [118].

Ebenso wurde die Polymer-Keramik-Umwandlung von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan mittels  $^{29}\text{Si}$  verfolgt, wie in **Abbildung 4-25** gezeigt ist. Das Spektrum der bei 400 °C pyrolysierten Probe zeigt die Präsenz verschiedener Umgebungen für Silicium mit gemischten Bindungen an ( $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ ). So ist das Signal bei -4 ppm auf  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  (mit  $\text{sp}^3$  hybridisiertem Kohlenstoff) zurückzuführen, wohingegen die Signale bei -26 ppm (mit



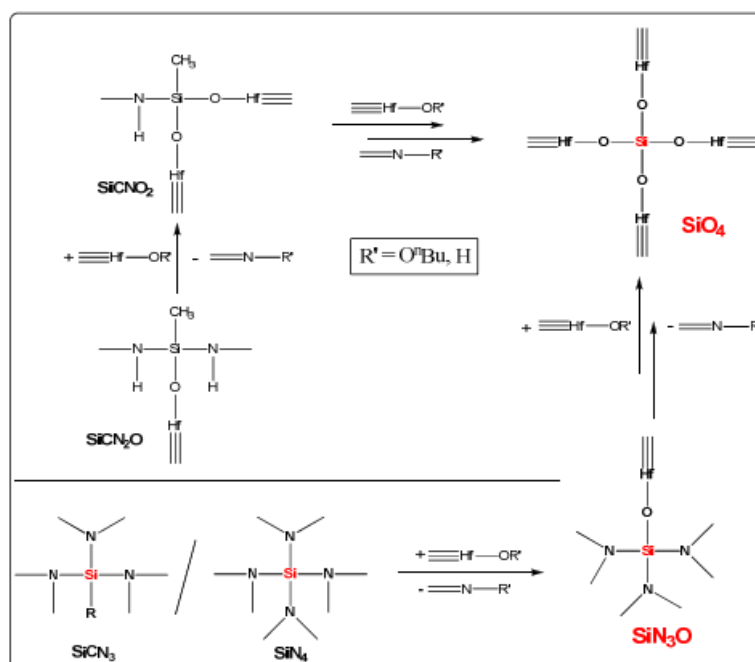
höchster Intensität) und  $-46$  ppm den Umgebungen  $\text{SiCN}_3$  und  $\text{SiN}_4$  zugeordnet werden können [101, 102, 119]. Zusätzlich kann ein Peak bei  $-66$  ppm detektiert werden, welcher auf das Vorhandensein von  $\text{SiN}_3\text{O}$  Zentren beruht. Da bei  $400$  °C die Vernetzung bereits stattgefunden hat, haben sich die  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  Tetraeder durch die Hydrosilylierungsreaktion zwischen Vinyl- und Silangruppen als auch durch die Vinylpolymerisation gebildet, wie in **Abbildung 4-24** gezeigt. Durch beide Reaktionsmechanismen wird der  $\text{sp}^2$  hybridisierte Vinyl-Kohlenstoff zu einem  $\text{sp}^3$  hybridisiertem, was zu einer Verschiebung des  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  Signals zu  $-4$  ppm führt. Andernfalls wäre das Signal deutlich zu höherem Feld verschoben. Allerdings ist die Intensität des Signals von  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  sehr gering, was impliziert, dass bei dieser Temperatur die entsprechenden Zentren nicht stabil sind und weiteren Umlagerungsreaktionen unterliegen. Dieses ist ein recht ungewöhnliches Verhalten bei Polysilazanen, da  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  Zentren eigentlich bis Temperaturen von etwa  $1100$  °C stabil sind [119]. Dieses zur bekannten Keramisierung von Polysilazanen unterschiedliche Verhalten mag direkt mit der Modifizierung des Precursors durch Hafniumalkoxid in Verbindung gebracht werden, wofür aber ein sicherer Beleg noch fehlt. Der wahrscheinlichste Umlagerungsprozess, der von  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  Zentren ausgehend zu der Bildung von  $\text{SiCN}_3$  Gruppierungen führt, ist die Transaminierung, dargestellt in **Abbildung 4-26**. Dieser Reaktionsmechanismus findet unter der Abspaltung von Kohlenwasserstoffen statt, die mittels Massenspektrometrie untersucht werden können.



**Abbildung 4-26:** Transaminierungsreaktionen, die zum Abbau der  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  Zentren führen [118].

Ebenso kann die Bildung von  $\text{SiN}_4$  auf eine Transaminierung von  $\text{SiCN}_3$  zurückgeführt werden. Neben den (gemischten) Bindungen  $\text{Si}_x\text{N}_{4-x}$  zeigt die bei  $400$  °C pyrolysierte Probe ein zusätzliches Signal im MAS-NMR Spektrum, welches einer  $\text{SiN}_3\text{O}$  Gruppierung zugeordnet werden kann. Zu deren Bildung kommt es durch den bereits beschriebenen Reaktionsmechanismus von Hafniumalkoxid mit HTT 1800. Die Alkoxygruppen werden in das Polymer unter Ausgasung von flüchtigen Aminen eingeführt, welche wiederum im Massenspektrum detektiert werden konnten. Die Tatsache, dass ein Signal von  $\text{SiN}_3\text{O}$  bei der bei  $400$  °C pyrolysierten Probe präsent ist, unterstützt den postulierten Reaktionsmechanismus von Alkoxiden an das Polysilazan HTT 1800. Durch die Bildung der

Si-O-Hf-Gruppierung wird die Präzipitation von Hafniumdioxid bei höheren Temperaturen vorgegeben.



**Abbildung 4-27:** Postulierte Reaktionsmechanismen, die insbesondere zur Bildung von  $\text{SiN}_3\text{O}$  und  $\text{SiO}_4$  führen. Diese laufen zusätzlich durch die Beteiligung von Hafniumalkoxid ab [118].

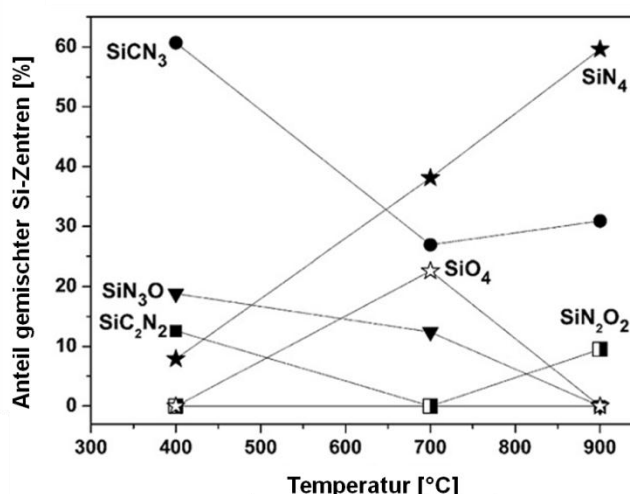
Das MAS-NMR Spektrum der bei 700 °C pyrolysierten Probe zeigt die Anwesenheit von  $\text{SiCN}_3$  und  $\text{SiN}_4$  an. Im Vergleich zum Material, welches bei 400 °C pyrolysiert worden ist, nimmt die Intensität von  $\text{SiCN}_3$  relativ zum  $\text{SiN}_4$  deutlich ab. Letztere Gruppierung ist nun mit größtem Anteil in der amorphen Struktur vertreten. Außerdem wird das Signal von  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  nicht mehr detektiert, was eine vollständige Umlagerung durch Transaminierung eben in  $\text{SiCN}_3$  und  $\text{SiN}_4$  widerspiegelt. Bei 700 °C werden zusätzlich  $\text{SiN}_3\text{O}$  und  $\text{SiO}_4$  Zentren gebildet, die durch weitere Umlagerungsprozesse von  $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$  Gruppierungen mit Butoxygruppen gebildet werden, wie es in **Abbildung 4-27** gezeigt ist. Das Signal von  $\text{SiO}_4$  bei -107 ppm unterliegt einer Verschiebung zu niedrigerem Feld im Vergleich zu reinem Silica (-110 ppm). Dieser Effekt wurde bereits bei Hafnium modifizierten Siliciumoxycarbiden beobachtet und wird auf die Präsenz des Übergangsmetalls in zweiter Koordinationssphäre zurückgeführt [120]. Nach der Pyrolyse bei 900 °C nimmt die Intensität der  $\text{SiN}_4$  Zentren weiter zu und ist das Signal höchster Intensität, wie aus **Tabelle 4-3** und **Abbildung 4-28** ersichtlich ist. Der Anteil der  $\text{SiCN}_3$  Gruppierungen ist weiterhin stabil, wie auch schon bei 700 °C beobachtet, sind die  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  Zentren nicht mehr im Material präsent. Insgesamt ist für das modifizierte keramische Nanokomposit der Anteil an karbidischem Kohlenstoff im Vergleich zu anderen Polysilazan abgeleiteten Keramiken sehr gering. Üblicherweise werden im Polysilazan gemischte  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  Bindungen erwartet, so dass der Anteil an Silicium gebundenen Kohlenstoff im Allgemeinen recht groß ist. Das zum HTT 1800 recht ähnliche

Polysilazan VS/MS mit der allgemeinen Summenformel  $(\text{SiViH-NH})_x-(\text{SiMeH-NH})_y$  enthält nach der Pyrolyse bei 850 °C ca. 32 %  $\text{SiC}_2\text{N}_2$ , 36 %  $\text{SiCN}_3$  und 33 %  $\text{SiN}_4$ , was die breite Verteilung der gemischten Bindungen in dem amorphen Material widerspiegelt [102, 121]. Demzufolge deutet die hohe Intensität an  $\text{SiN}_4$  Bindungen darauf hin, dass sich die Nanostruktur der mittels Hafniumalkoxid modifizierten Keramik sich von anderen Polysilazan abgeleiteten  $\text{SiCN}$  unterscheidet.

**Tabelle 4-3:**  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR chemische Verschiebungen und Anteile der jeweiligen Zentren von  $\text{Si}_x\text{N}_{4-x}$  und  $\text{Si}_x\text{O}_{4-x}$  von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan HTT 1800, pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen bis 1100 °C.

Temperatur °C	$\text{SiC}_2\text{N}_2$		$\text{SiCN}_3$		$\text{SiN}_4$		$\text{SiN}_3\text{O}$		$\text{SiN}_2\text{O}_2$		$\text{SiO}_4$	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
<b>400</b>	-3.9	12.6	-25.6	60.7	-45.7	7.9	-65.5	18.8	-	0	-	0
<b>700</b>	-	0	-27.0	26.9	-48.7	38.1	-66.1	12.4	-	0	-107	22.6
<b>900</b>	-	0	-32.6	30.9	-52.5	59.6	-	0	-75.2	9.5	-	0
<b>1100</b>	-	0	-32.9	12.0	-51.6	60.1	-	0	-78.1	15.2	-110	12.7

Bei dieser Temperatur werden keine  $\text{SiN}_3\text{O}$  oder  $\text{SiO}_4$  Signale detektiert und auch die  $\text{SiN}_2\text{O}_2$  Zentren wurden nur mit geringer Intensität gemessen. Die starke Abnahme der sauerstoffhaltigen Zentren kann auf die Phasenseparation des Hafniumdioxids während der Pyrolyse bei 900 °C zurückgeführt werden, die auch durch Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet werden konnte. Somit führt die Pyrolyse des Hafniumalkoxid modifizierten Polysilazans bei 900 °C zu einem keramischen Nanokomposit, welches amorphes  $\text{HfO}_2$  dispergiert in einer amorphen  $\text{SiCN}(\text{O})$  Matrix enthält.



**Abbildung 4-28:** Anteil gemischter Si-Zentren in Abhängigkeit der Temperatur. Deutlich zeigt sich die Phasenseparation durch den kontinuierlichen Anstieg von SiN<sub>4</sub>-Zentren. Außerdem zeigt sich, dass bei 900 °C durch den Abfall der Intensität der SiO<sub>4</sub>-Zentren die Phasenseparation zu SiCN/HfO<sub>2</sub> erfolgt.

Die Elementaranalyse der zwischen 700 °C und 900 °C pyrolysierten Proben zeigt, dass die Präzipitation von Hafniumdioxid ausschließlich über Umlagerungsreaktionen erfolgt und nicht das Ergebnis eines Zersetzungsmechanismus ist, da der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt in diesem Temperaturbereich konstant bleibt. Dieses wird weiterhin durch die thermogravimetrischen Aufnahmen belegt, die zeigen, dass kein weiterer Massenverlust ab ca. 750 °C stattfindet.

**Tabelle 4-4:** Die Anteile an Sauerstoff und Stickstoff in Gewichtsprozent für Hafniumalkoxid modifiziertes Polysilazan, pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur / °C	N / w.-%	O w.-%
700	23.12	10.28
900	23.63	10.26
1100	21.85	10.76

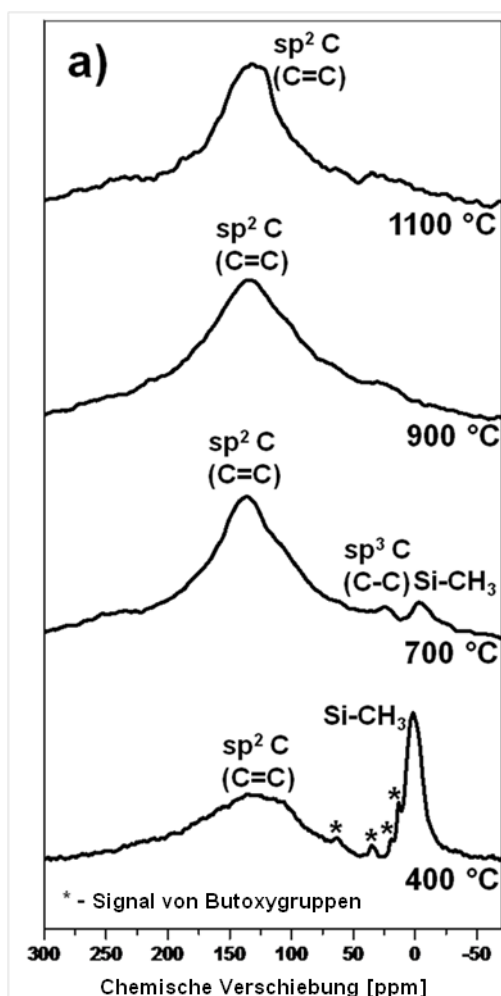
Auch das bei 1100 °C pyrolysierte Hf-modifizierte Polysilazan zeigt im <sup>29</sup>Si MAS-NMR die Verteilung gemischter Bindungen SiC<sub>x</sub>N<sub>4-x</sub>, wobei die Signale von SiCN<sub>3</sub> und SiN<sub>4</sub> dominieren. Allerdings sind auch sauerstoffhaltige Zentren wie SiN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und SiO<sub>4</sub> im Spektrum vertreten. Die Vollanalyse der elementaren Zusammensetzung der bei 1100 °C pyrolysierten Probe zeigt die Zusammensetzung SiC<sub>0.55</sub>N<sub>1.09</sub>O<sub>0.47</sub>Hf<sub>0.07</sub> auf. Unter der Annahme, dass der Sauerstoff ausschließlich an Hafnium und Silicium, der Stickstoff nur am Silicium und der Kohlenstoff entweder als Carbid gebunden ist oder frei verteilt vorliegt, kann eine Phasenzusammensetzung berechnet werden, die in **Tabelle 4-5** gezeigt ist:

**Tabelle 4-5:** Berechnung der Phasenzusammensetzung für Hafnium modifiziertes Polysilazan, pyrolysiert bei 1100 °C. Angenommen wird eine vollständige Phasenseparation, gemischte Bindungen werden nicht berücksichtigt.

	$\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{O}_w\text{Hf}_v$	$\text{SiC}_{0.55}\text{N}_{1.09}\text{O}_{0.47}\text{Hf}_{0.07}$		
	mol	mol	mol-%	w.-%
$\text{HfO}_2$	v	0.07	6.60	21.15
$\text{SiO}_2$	$(w - 2v)/2$	0.17	16.04	14.65
$\text{Si}_3\text{N}_4$	$z/4$	0.27	25.47	54.31
$\text{SiC}$	$x - \{[(w - 2v)/2] + (3z/4)\}$	0.01	0.95	0.58
„freier“ C	$y - \{x - \{[(w - 2v)/2] + (3z/4)\}\}$	0.54	50.94	9.31
<b>Summe</b>	$(4y + 2w + z)/4$	1.06	100	100

Die chemische Zusammensetzung des keramischen Nanokomposits SiHfCNO gibt die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR bezüglich der Nanostruktur wieder. Die über die Elementaranalyse kalkulierte Menge an Siliciumnitrid (54.31 w.-%) und  $\text{SiO}_2$  (14.65 w.-%) stimmt gut mit dem Wert von aus der MAS-NMR überein. Zusätzlich wurde der als Carbid gebundene Kohlenstoff auf Basis der chemischen Zusammensetzung zu 0.6 w.-% berechnet. Der sehr geringe Wert legt nahe, dass der Kohlenstoff hauptsächlich als segregierte Phase (als „freier Kohlenstoff“) innerhalb der Keramik vorliegt. Dieses ist für Polysilazan-abgeleitete SiCN(O) ein untypisches Verhalten, da diese, wie Untersuchungen von IWAMOTO et al. zeigen, aus einer amorphen  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  Phase mit gemischten Bindungen und separiertem Kohlenstoff bestehen [43]. Die Elementaranalyse von HTT 1800 abgeleitetem, nicht-modifiziertem SiCN belegt, dass es sich um ein untypisches Verhalten handelt. Nach Pyrolyse bei 1100 °C wird der Anteil an Siliciumcarbid zu 31.22 % berechnet. Die Modifizierung des Polysilazans führt somit zu einer deutlichen Verringerung des Anteils carbidisch gebundenen Kohlenstoffs. Im Fall des Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan zeigt sich für die nach der Pyrolyse entstehende Keramik, dass nanopartikuläres Hafniumdioxid in einer amorphen SiCN(O) Matrix verteilt ist, die allerdings vorwiegend nicht aus gemischten  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  Bindungen besteht. Vielmehr findet eine Separation in  $\text{SiN}_4$  Zentren und freien Kohlenstoff statt, die Intensität der anderen Silicium-Umgebungen ist nur gering. Insbesondere ist bis 1100 °C kein Signal von  $\text{SiC}_4$  im NMR Spektrum zu detektieren, wie es für Polysilazan abgeleitete Keramiken typisch wäre. Erst ab 1300 °C tritt im  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR ein Signal von  $\text{SiC}_4$  auf, wenngleich auch mit sehr geringer Intensität. Ähnlich wie es in **Kapitel 4.2.1** für SiHfOC beschrieben wird, inhibiert vermutlich das nanopartikulär verteilte Hafniumdioxid die Separation und insbesondere die Bildung von  $\alpha$ -SiC bis zu 1300 °C. In **Abbildung 4-29** sind die entsprechenden  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR Spektren gezeigt, welche das Bild der Polymer-Keramik-Umwandlung komplettieren. Für die bei 400 °C pyrolysierte Probe zeigt sich unter anderem ein Signal bei etwa 2 ppm, welches auf  $\text{Si-CH}_3$  zurückzuführen ist. Weitere Signale bei 13.2 ppm, 19.0 ppm, 35.2 ppm und 63.1 ppm entsprechen den an Hafnium gebundenen

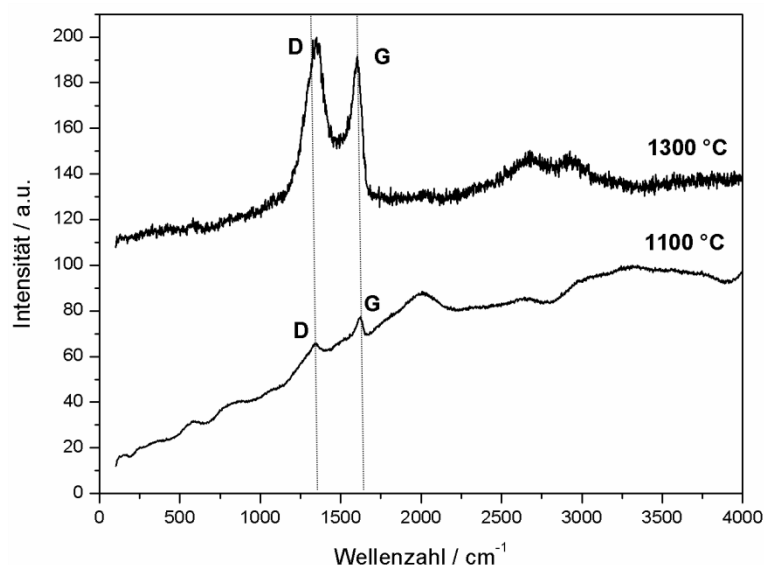
Butoxidgruppen. Ein weiteres sehr breites Signal bei ca. 120 ppm kann den aus Vinylgruppen vorhandenen  $sp^2$  hybridisierten Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.



**Abbildung 4-29:**  $^{13}\text{C}$  MAS NMR Spektren von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan HTT 1800 pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen. Die Signale (\*) zeigen das Vorhandensein der Butoxygruppen aus dem Alkoxid.

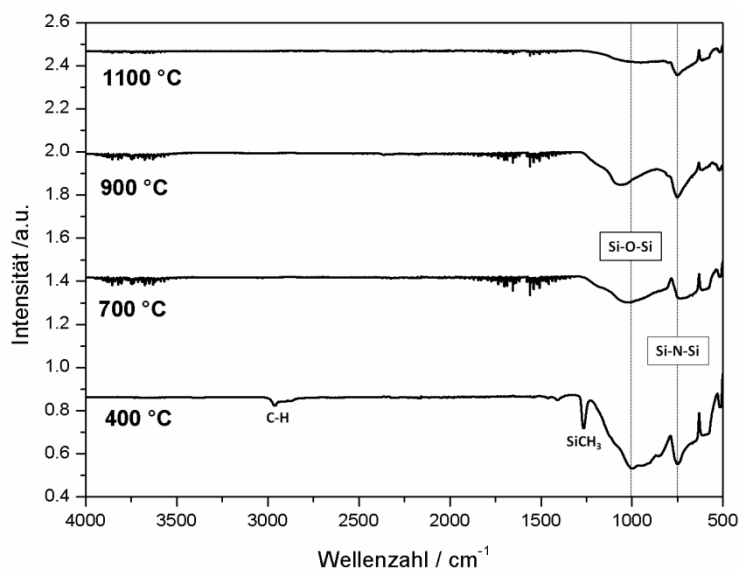
Nach Pyrolyse bei 700 °C nimmt das Signal von  $\text{Si-CH}_3$  drastisch in seiner Intensität ab. Außerdem polymerisieren die Vinylgruppen, was zu einem messbaren Signal an  $sp^3$  hybridisiertem Kohlenstoff bei 24 ppm führt. Außerdem kommt es in diesem Temperaturbereich zu einer Segregation von freiem Kohlenstoff, was am breiten, aber deutlichen Signal bei 136 ppm. Wird die Temperatur weiter auf 900 °C oder 1100 °C erhöht, wird ausschließlich das Signal des freien Kohlenstoffs detektiert. Die Berechnung aus der Elementaranalyse, dass der Hauptanteil des Kohlenstoffs segregiert in der amorphen Matrix vorliegt, stimmt mit dem Ergebnis aus der  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR überein. Die in **Abbildung 4-30** gezeigten Ramanspektren belegen dieses zusätzlich. Während die Ramanspektren der bei 400 °C bis 1100 °C pyrolysierten Polysilazane einen starken Fluoreszenzuntergrund aufweisen, der eine Detektion freien Kohlenstoffs so gut wie unmöglich macht, zeigt

zumindest das Ramanspektrum der bei 1300 °C pyrolysierten Probe deutlich das Vorhandensein segregierten Kohlenstoffs.



**Abbildung 4-30:** Ramanspektren der bei 1100 °C und 1300 °C pyrolysierten, Hf-modifizierten Polysilazane. Deutlich sind die D- und G-Bande zu erkennen, die das Vorhandensein von freiem Kohlenstoff beweist (Anregungswellenlinie: 488 nm).

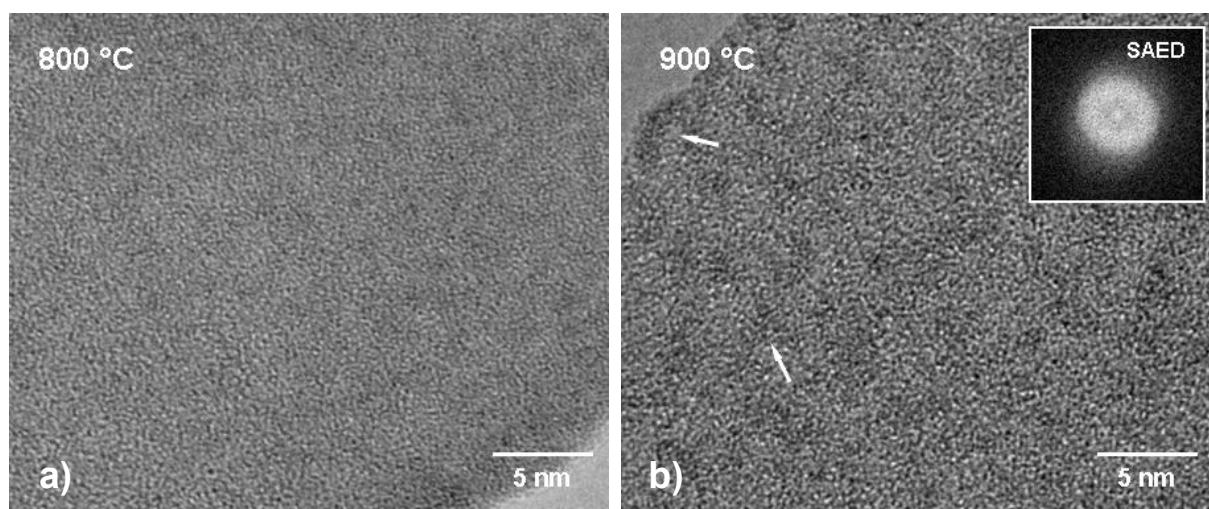
Wie den Spektren außerdem zu entnehmen ist, weist der freie Kohlenstoff, einen hohen Grad der Unordnung auf. Auszumachen ist dieses anhand der hohen Intensität der D-Bande und dessen partieller Überlappung mit der G-Bande aufgrund der großen Halbwertsbreite. In **Abbildung 4-31** sind die Infrarotspektren der pyrolysierten Proben dargestellt.



**Abbildung 4-31:** Mittels ATR unter Argon gemessene Infrarotspektren der bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten, Hf-modifizierten Polysilazan Proben.

Die bei 400 °C pyrolysierte Probe zeigt im Infrarotspektrum noch Banden von aliphatischen Kohlenwasserstoffen ( $2875\text{ cm}^{-1}$  und  $2960\text{ cm}^{-1}$ ). Wie auch schon im  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR kann im Infrarotspektrum eine Bande detektiert werden, welches auf die Schwingung von  $\text{Si-CH}_3$  zurückgeführt werden kann.

Außerdem lässt sich unabhängig von der Pyrolysetemperatur in allen Fällen eine Schwingung von Si-O-Si und Si-N-Si Gruppierungen beobachten, wobei sich die Intensität der letzteren Bande relativ zur Si-O-Si-Bande direkt mit der Pyrolysetemperatur korrelieren lässt und mit dessen Erhöhung zunimmt. Dieses stimmt mit den Ergebnissen aus der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR überein, bei welchen die  $\text{SiN}_4$  Zentren ebenfalls das Signal mit der größten Intensität darstellen. Die noch nach Pyrolyse bei 400 °C beobachtbaren Banden, die das Vorhandensein von aliphatischen Kohlenwasserstoffen zeigen, sind mit Erhöhung der Temperatur nicht mehr zu detektieren. Dieses kann durch dessen Zersetzung und dem Vorgang der Kohlenstoffsegregation erklärt werden. Die Ausscheidung von Hafniumdioxid in amorphem SiCN konnte mittels TEM beobachtet werden (siehe **Abbildung 4-32**). Bei 800 °C pyrolysiertes Hf-modifiziertes Polysilazan ist noch vollständig amorph und zeigt keine Präzipitation von Hafniumdioxid. Bei Siliciumoxycarbiden lassen sich bereits bei 800 °C sphärische, aber noch amorphe Partikel von  $\text{HfO}_2$  beobachten. Erst wenn die Temperatur auf 900 °C erhöht wird, kann lokal die Phasenseparation von  $\text{HfO}_2$  beobachtet werden.

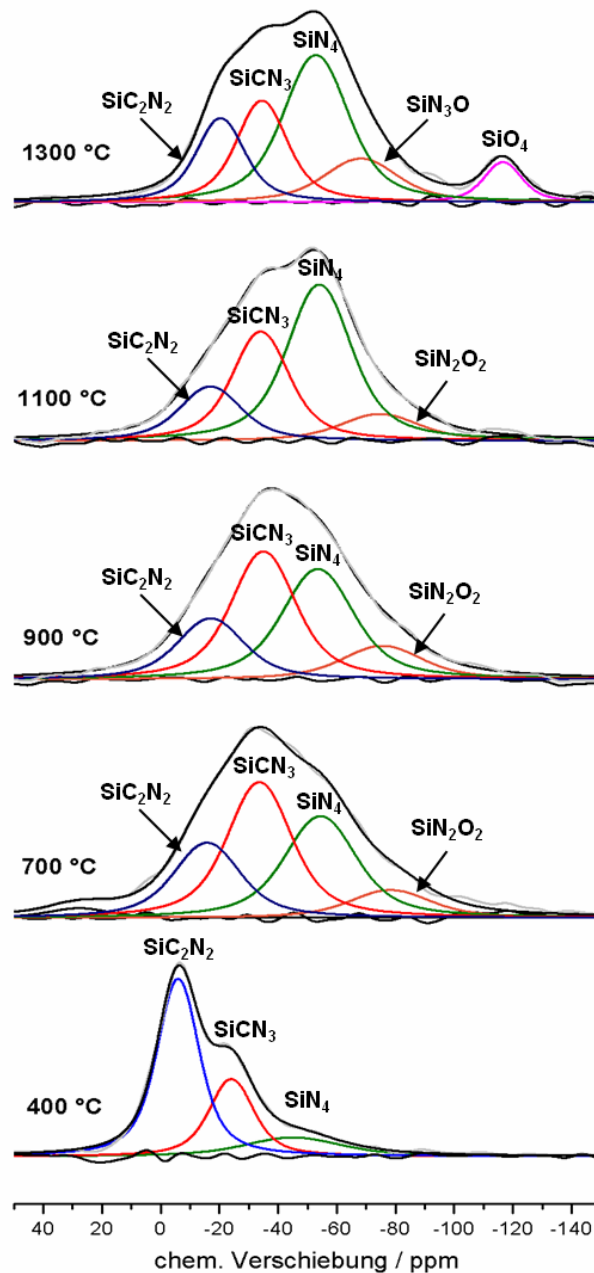


**Abbildung 4-32:** TEM-Aufnahmen von pyrolysiertem, mit Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan bei (a) 800 °C und (b) 900 °C. Der Phasenkontrast ist durch die beginnende Präzipitation des  $\text{HfO}_2$  deutlich größer. Die SAED zeigt, dass die Präzipitate vollständig amorph sind [118].



#### 4.1.4 Untersuchung der Monomer-Keramik-Umwandlung von Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan

Analog wurde die Keramisierung des Hafniumalkoxid modifizierten Cyclotrisilazans mittels  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR verfolgt. Wie bereits beschrieben, unterscheidet sich die Mikrostruktur des Cyclotrisilazan nach der Pyrolyse grundlegend von der des Polysilazan HTT 1800. Als Grund wurden die unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten an Si-H und N-H diskutiert. In **Abbildung 4-33** sind die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektren von Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan gezeigt, welches bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysiert worden ist.



**Abbildung 4-33:**  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten und mit Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan abgeleiteten Keramiken.

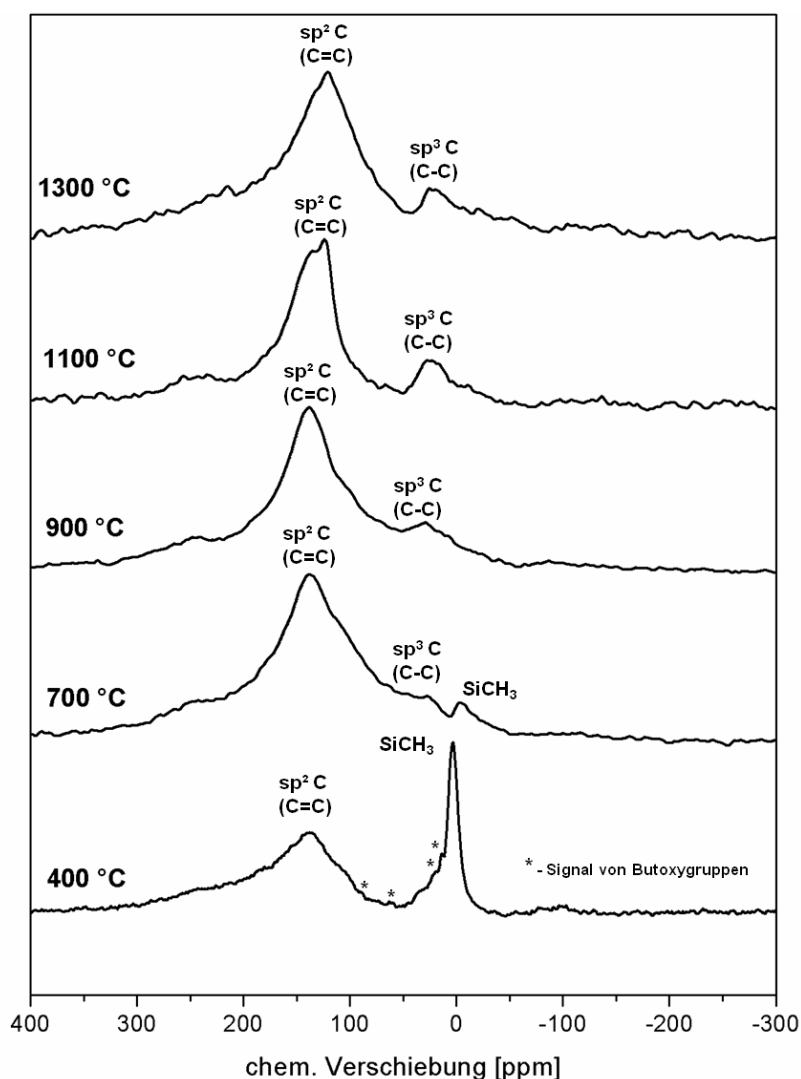
Bei der bei 400 °C pyrolysierten Probe zeigen sich im MAS-NMR, wie schon beim modifiziertem Polysilazan HTT 1800 beobachtet, drei verschiedene Signale, die auf gemischte Bindungen von  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  zurückzuführen sind. Die Signale bei -6 ppm und -24 ppm bedeuten das Vorhandensein der Zentren von  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  und  $\text{SiCN}_3$ , wohingegen das Signal bei -47 ppm der Umgebung von  $\text{SiN}_4$  zugeordnet werden kann [101, 102, 119]. Das Signal höchster Intensität ist das von  $\text{SiC}_2\text{N}_2$ , bedingt dadurch, dass dieses Strukturelement das im Precursor dominierende ist. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 700 °C ist eine leichte Verschiebung des Signals von  $\text{SiN}_4$  zu -54 ppm zu detektieren, dessen Intensität deutlich zunimmt. Im Gegenzug nimmt die Intensität des Signals der  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  Zentren aufgrund der ablaufenden Transaminierung deutlich ab. Die Signale der gemischten Bindungen  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  sind gegenüber zuvor deutlich zu hohem Feld verschoben, was mit einem Hybridisierungswechsel erklärt werden kann. Da aufgrund der Hydrosilylierung der Kohlenstoff nun nicht mehr wie in den Vinylgruppen  $\text{sp}^2$ , sondern  $\text{sp}^3$  hybridisiert ist. Die Verschiebung des  $\text{SiN}_4$  Signals hängt womöglich damit zusammen, dass das Hafnium in zweiter Koordinationssphäre an diese Zentren gebunden ist. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Signalen wird nach der Dekonvolution ersichtlich, dass bei -78 ppm durch die Bildung von  $\text{SiN}_2\text{O}_2$  Zentren ein neues Signal entsteht. Anders als beim Polysilazan HTT 1800 wird beim modifiziertem Cyclotrisilazan nach der Pyrolyse bei 700 °C kein Signal bei -107 ppm beobachtet. Dieses steht im Einklang mit dem bereits zuvor beschriebenen Reaktionsmechanismus von Cyclotrisilazan mit Hafniumalkoxid. So können beim Polysilazan durch den Angriff des Hafniumalkoxids auf die  $\equiv\text{Si-H}$  Bindungen Gruppierungen von  $\equiv\text{Si-O-Hf}$  gebildet werden.

**Tabelle 4-6:**  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR chemische Verschiebungen und Anteile der jeweiligen Zentren  $\text{Si}_x\text{N}_{4-x}$  und  $\text{Si}_x\text{N}_x\text{O}_{4-x}$  von mit Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan, pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen bis 1300 °C.

Temperatur °C	$\text{SiC}_2\text{N}_2$		$\text{SiCN}_3$		$\text{SiN}_4$		$\text{SiN}_3\text{O}$		$\text{SiN}_2\text{O}_2$		$\text{SiO}_4$	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
<b>400</b>	-5.9	59.0	-24.1	26.9	-45.1	14,1	-	0	-	0	-	0
<b>700</b>	-15.9	20.9	-33.7	36.8	-54.5	30.6	-	0	-78.3	9.3	-	0
<b>900</b>	-17.1	17.6	-35.0	36.1	-53.6	34.5	-	0	-75.6	11.7	-	0
<b>1100</b>	-17.0	15.3	-34.1	28.8	-54.1	46.3	-	0	-74.7	9.6	-	0
<b>1300</b>	-20.5	17.4	-34.5	22.1	-52.9	40.3	-68.3	13.7	-	0	-113	6.5

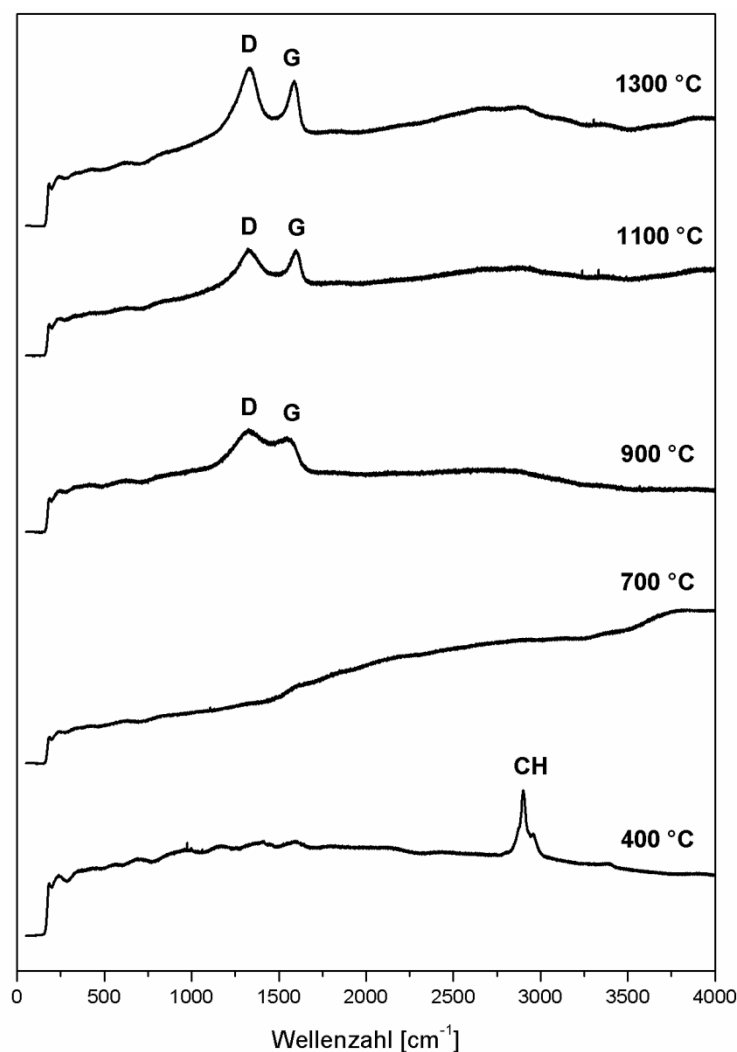
Die gemischten Bindungen  $\text{SiO}_x\text{N}_{4-x}$  sind beim Polysilazan daher auch bereits ab 400 °C in dem MAS-NMR zu sehen. Durch die Umlagerungsprozesse bei höheren Temperaturen kommt es dann zur Bildung der  $\text{SiO}_4(\text{Hf})$ -Gruppierungen. Diese Möglichkeit ist bei den

Cyclotrisilazan abgeleiteten Keramiken aber nicht gegeben. Vielmehr kommt es zur Ausbildung von  $\equiv\text{Si-N(Hf)}$  Zentren, die erst bei höheren Temperaturen zum  $\text{SiN}_2\text{O}_2$  umlagern und ein entsprechendes Signal im MAS-NMR liefern. Die Bildung der  $\text{SiN}_2\text{O}_2$  Zentren erfolgt gleichzeitig mit der Zersetzung der Butoxygruppen, wie das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 700 °C zeigt. Dadurch kommt es zur Umlagerung, wie es bereits im Fall des HTT 1800 beschrieben und in **Abbildung 4-27** dargestellt ist. Wird die Temperatur weiter bis auf 1100 °C erhöht, kommt es kontinuierlich zu einer weiteren Intensitätserhöhung des Signals bei -54 ppm (Signal größter Intensität). Das  $\text{SiCN}_3$  Signal bei -34 ppm nimmt in seiner Intensität deutlich ab. Nach der Pyrolyse bei 1300 °C findet im Wesentlichen keine Änderung in der Intensitätsverteilung statt, allerdings kann bei -113 ppm ein neues Signal ( $\text{SiO}_4$ -Zentren) detektiert werden. Eine Übersicht über die Entwicklung der einzelnen Silicium-Umgebungen ist in **Tabelle 4-6** dargestellt. Die Polymer-Keramik Umwandlung wurde auch mittels  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR verfolgt und ist in **Abbildung 4-34** wiedergegeben.



**Abbildung 4-34:**  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren, der bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten, aus mit Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan abgeleiteten Keramiken.

Dieses weist sehr große Ähnlichkeit zu der des Polysilazan HTT 1800 auf. Die bei 400 °C pyrolysierte Probe zeigt ein Signal bei 3.3 ppm, welches auf das Vorhandensein von Si-CH<sub>3</sub> zurückgeführt werden kann. Außerdem zeigt sich erneut ein breites Signal, welches auf sp<sup>2</sup> hybridisierten Kohlenstoff zurückgeführt werden kann. Zusätzlich zeigen sich ebenso die Signale, welche die Präsenz der Butoxygruppen in dem Material beweisen. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt das Si-CH<sub>3</sub> Signal deutlich ab und sp<sup>3</sup> hybridisierter Kohlenstoff kann detektiert werden. Auch nach der Hydrosylierung der Vinylgruppen ist sp<sup>2</sup> hybridisierter Kohlenstoff im <sup>13</sup>C MAS-NMR auszumachen, was eine Bildung von freiem Kohlenstoff bedeutet. Dieser kann ab einer Pyrolysetemperatur von 900 °C auch im Ramanspektrum detektiert werden, bei geringerer Temperatur führt der Fluoreszenzuntergrund gegebenenfalls zu einer Überlagerung möglicher Banden, wodurch der Zeitpunkt der Bildung des freien Kohlenstoffs nicht bestimmt werden kann. Die entsprechenden Spektren sind in **Abbildung 4-35** gezeigt.



**Abbildung 4-35:** Ramanspektren der bei 400 °C bis 1300 °C pyrolysierten, Hf-modifizierten Cyclotrisilazan Proben. Deutlich sind die D- und G-Bande zu erkennen, die das Vorhandensein von freiem Kohlenstoff beweist (Anregungswellenlinie: 488 nm).

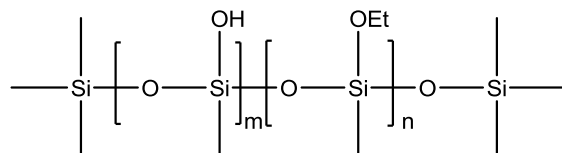
Zusätzlich können für das bei 400 °C pyrolysierte Material noch CH-Schwingungen nachgewiesen werden, die unter anderem von  $\equiv\text{SiCH}_3$  stammen. Bis zur verwendeten Pyrolysetemperatur von 1300 °C zeigt sich außerdem in den Ramanspektren, dass die Intensität der D-Bande relativ zur G-Bande gesehen zunimmt. Auf der anderen Seite verändert sich die Halbwertsbreite kontinuierlich mit Erhöhung der Temperatur. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch Modifikation von (Poly-)silazanen mit Hafniumalkoxiden zwei Effekte erzielt werden können. Die Mikrostrukturentwicklung zeigt, dass eine Phasenseparation im Vergleich zum nicht modifizierten Material erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Die Anteile der gemischten Bindungen  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  sind bedeutend höher. Der Kohlenstoffgehalt wird wie im Fall der Siliciumoxycarbide deutlich reduziert. Der verbleibende Kohlenstoff liegt jedoch zum großen Teil als freier Kohlenstoff vor.

## 4.2 SiOC / HfO<sub>2</sub> keramische Nanokomposite

Im zweiten Abschnitt wird zunächst der Einfluss des Hf-Precursors auf die Polymer-Keramik-Umwandlung von Polysiloxanen abgehandelt. Außerdem werden die Hochtemperaturstabilität und das Zersetzungsverhalten von SiHfOC diskutiert. Generell werden Silicium-basierende Keramiken und keramische Nanokomposite (CMCs) für eine mögliche Anwendung als Bauteile mit hoher thermischer Belastung wie Gasturbinen diskutiert. Problematisch ist allerdings die schnelle Degradation der Keramik in korrosiver Atmosphäre, da dann eine auftretende Silica-Passivierungsschicht aufgelöst wird. Erste Untersuchungen zum hydrothermalen Korrosionsverhalten von Siliciumoxycarbiden wurden von LINCK et al. durchgeführt und zeigen, dass der freie Kohlenstoff die Degradation verringert. Zusätzlich zeigt sich, dass durch die Insertion von ZrO<sub>2</sub> die Korrosionsbeständigkeit noch einmal deutlich erhöht wird [122]. Der Einfluss von HfO<sub>2</sub> auf das hydrothermale Korrosionsverhalten von Siliciumoxycarbiden wird in dieser Arbeit erstmals untersucht. Das mögliche Potential zur Anwendung als Umweltschutzschicht erfordert die Bestimmung weiterer Kenndaten des SiHfOC, wie dessen Ausdehnungskoeffizienten oder Kriechbeständigkeit. Der Einfluss der elementaren Zusammensetzung und Mikrostruktur auf das Kriechverhalten wurde im Detail erstmals untersucht und ein Modell zur Vorhersage von Viskositätswerten keramischer Nanokomposite entwickelt.

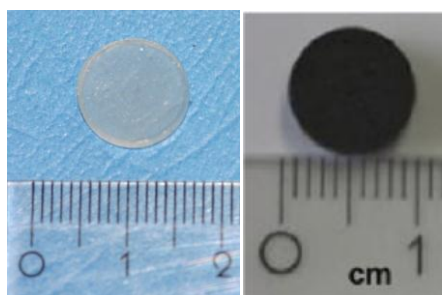
### 4.2.1 Untersuchung der Polymer-Keramik-Umwandlung von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysiloxan

Inwieweit sich die Polymer-Keramik-Umwandlung durch die Modifizierung des Polymers durch Hafnium-n-butoxid und die daraus resultierende Dispergierung von nanopartikulärem Hafniumdioxid in der keramischen Matrix von der des reinen SiOC unterscheidet, ist Gegenstand dieses Kapitels. Der in dieser Arbeit verwendete Precursor zur Herstellung von Siliciumoxycarbiden ist ein Polymethylsilsesquioxan (H<sub>3</sub>C-SiO<sub>1.5</sub>)<sub>n</sub> (kurz: PMS) und besitzt zusätzlich neben Ethoxy- auch Hydroxylgruppen. Die im Polymer vorhandenen Strukturelemente sind in **Abbildung 4-36** gezeigt:



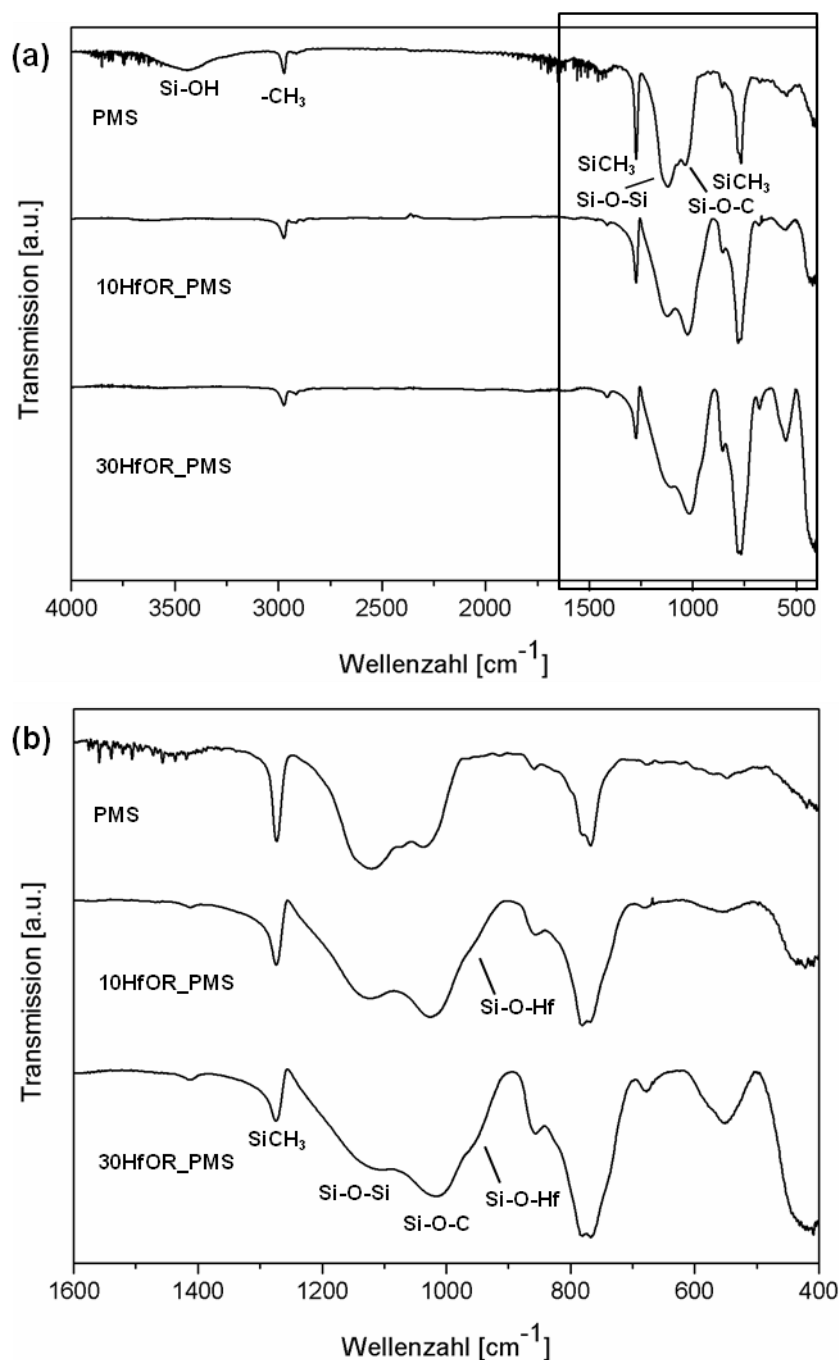
**Abbildung 4-36:** Strukturelemente des WACKER Belsil PMS MK. Zusätzlich zu den Methylgruppen sind im Polymethylsilsesquioxan (PMS) noch Ethoxy- als auch Hydroxylgruppen vorhanden.

Die Reaktivität des Metallprecursors ist aufgrund der vergleichbar niedrigen Elektronegativität des Hafniums und dessen niedrigen Koordination im Alkoxid sehr groß. Um die hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Hafniumbutoxid mit dem PMS zu reduzieren, und dadurch eine homogenere Verteilung des Übergangsmetalls im Präzipitat zu gewährleisten, wird die Reaktion mit dem PMS bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Das nach Trocknung erhaltene Polymer wird letztlich zu einem Grünkörper geformt und bei Temperaturen bis zu  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pyrolysiert. In **Abbildung 4-37** ist sowohl ein Grünkörper nach der Formgebung als auch die Keramik nach der Pyrolyse bei  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  gezeigt.



**Abbildung 4-37:** Das mit Hafnium-n-butoxid modifizierte Polysiloxan ist nach der Vernetzung bei  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Formgebung transluzent. Nach der Pyrolyse bei  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird ein keramisches Nanokomposit erhalten (30HfOR\_PMS).

Die Modifizierung des Polymethylsilsesquioxans mit Hafnium-n-butoxid wurde mittels FT-IR Spektroskopie nachvollzogen und ist in **Abbildung 4-38** gezeigt. Das Spektrum des modifizierten Polymers zeigt das Vorhandensein von Si-O-Hf durch die detektierte Schwingungsbande bei  $959\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbanden von Si-O-M wurden bereits an anderer Stelle mit FT-IR Spektroskopie im Bereich von  $900\text{ cm}^{-1}$  bis  $970\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen, wie zum Beispiel für Si-O-Zr von IONESCU et al. [14] und NOGAMI [123] oder auch Si-O-Nb oder Si-O-Ta [86]. Die Absorptionsbande bei  $959\text{ cm}^{-1}$  in Alkoxid-modifiziertem PMS könnte auch den Si-OH Gruppen zugeordnet werden. Im FT-IR Spektrum des nicht modifizierten Polymers ist eine Schwingungsbande bei etwa  $3500\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren, die auf Valenzschwingungen von an Silicium gebundenen Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Diese kann für das mit jeweils 10 vol.-% (10HfOR\_PMS) und 30 vol.-% (30HfOR\_PMS) Hafniumbutoxid modifizierte PMS nicht mehr detektiert werden. Dementsprechend kann die Schwingungsbande bei  $959\text{ cm}^{-1}$  einer Gruppierung von Si-O-Hf zugeordnet werden.

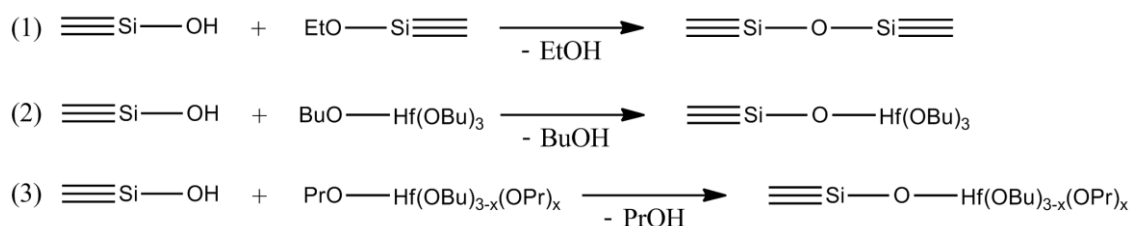


**Abbildung 4-38:** FT-IR Spektren von Polymethylsilsesquioxan (PMS) als auch mit 10 Vol.-% und 30 Vol.-% modifiziertem Polymethylsilsesquioxan (10HfOR\_PMS und 30HfOR\_PMS). Gezeigt sind in (a) der Bereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 400  $\text{cm}^{-1}$  und (b) ein detaillierter Auszug von 1600  $\text{cm}^{-1}$  bis 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Bildung einer Si-O-Hf Gruppierung unter gleichzeitigem Verschwinden des Signals bei 3500  $\text{cm}^{-1}$  lässt sich durch eine Substitutionsreaktion des Hafnium-n-butoxids an Si-OH erklären und ist in **Abbildung 4-39** schematisch dargestellt. Analog zum klassischen Sol-Gel-Prozess handelt es sich hierbei um eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung eines Alkohols. Die Reaktion unter Bildung einer M-O-M-Brücke wird auch als Oxolation bezeichnet [124]. Zusätzlich ist bekannt, dass Übergangsmetallalkoxide auch an

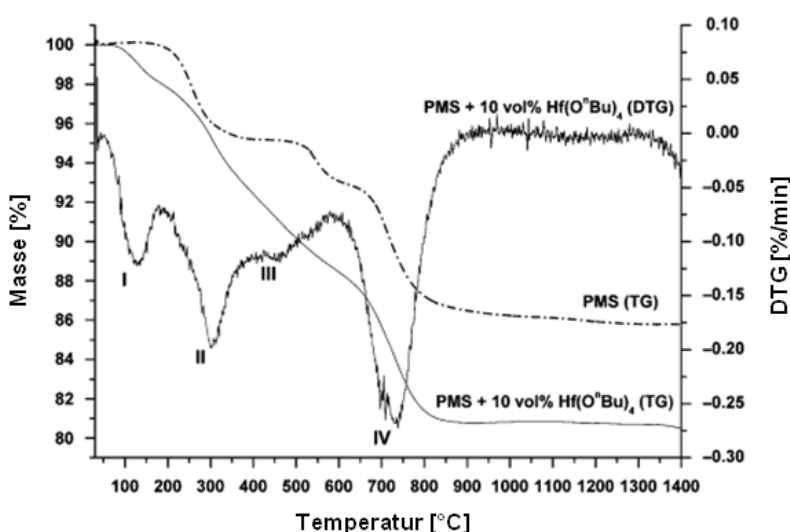


Alkoxygruppen substituieren können, wie es während der Bildung von Mehrkernkomplexen passiert [125-128].



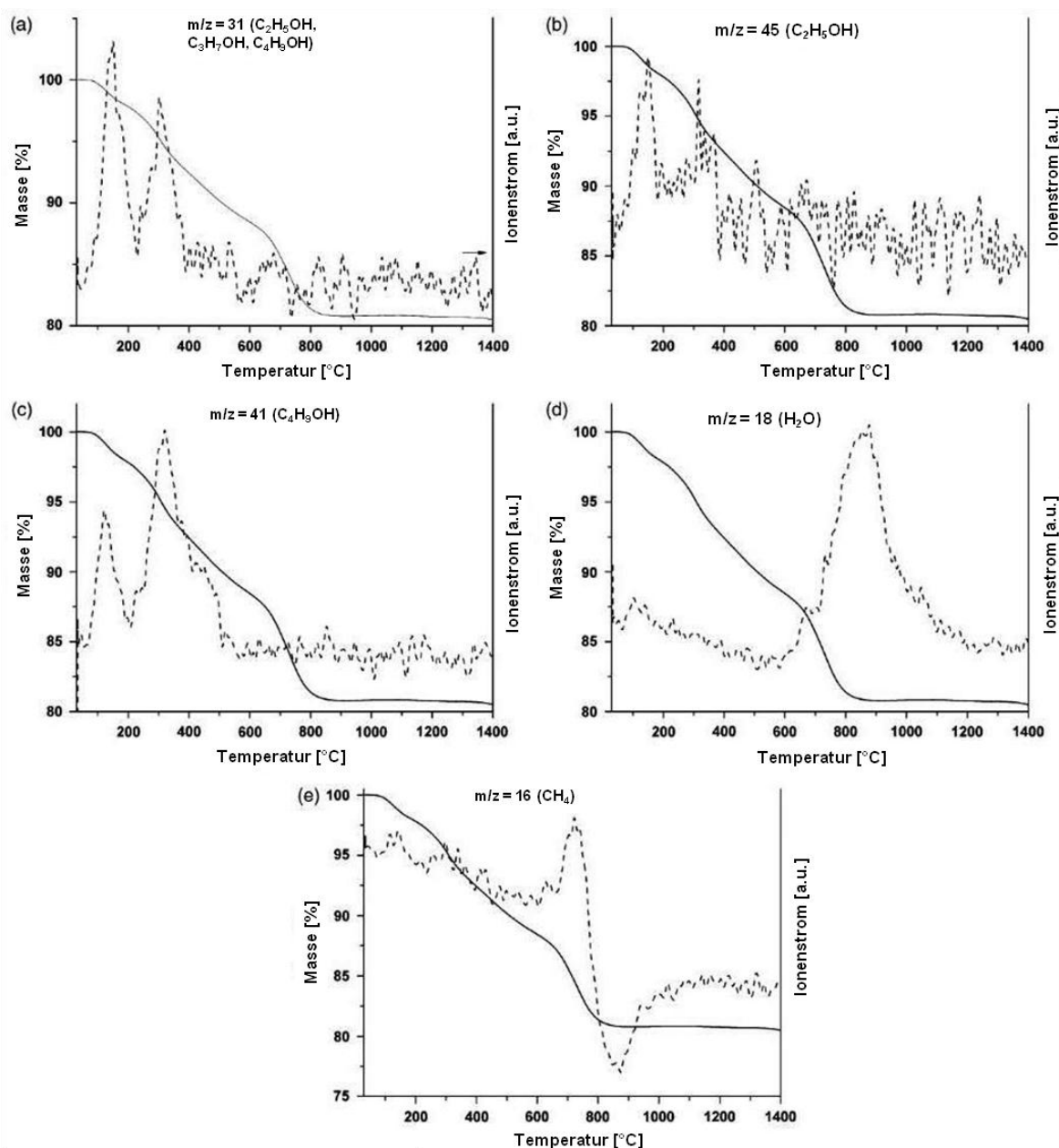
**Abbildung 4-39:** Si—OH/Si—OEt (1) und Si—OH/Hf—O<sup>n</sup>Bu (2) Kondensationsreaktionen während der Vernetzung des Hafniumalkoxid modifizierten PMS. Die Kondensation (3) läuft analog zu (2) ab. Am Hafniumprecursor kann durch die Zugabe von Propanol ein Ligandenaustausch stattfinden, der nach Ablauf der Kondensationsreaktion eine Abspaltung von PrOH bewirkt.

Die Keramisierung von reinem Polysiloxan (PMS) als auch mit einem Volumenanteil von 10 % Hf(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub> modifiziertes Polysiloxan wurde mittels simultaner Thermoanalyse (kurz: STA) untersucht und ist in **Abbildung 4-40** gezeigt. Die Polymer-Keramik-Umwandlung von reinem PMS erfolgt in drei Stufen und zeigt eine keramische Ausbeute von 86 %. In situ durchgeführte Massenspektrometrie zeigt, dass in der ersten Stufe Vernetzungsprozesse ablaufen, die unter Ausgasung von Wasser, Ethanol und n-Propanol erfolgen. Diese findet in einem Temperaturbereich von 170 °C bis 370 °C (das DTG Signal liegt bei 255 °C) statt. In der zweiten Stufe von 490 °C bis 650 °C (DTG Signal bei 535 °C) kann die Ausgasung von Oligomeren und auch Ethanol beobachtet werden. Zusätzlich konnten mittels in situ durchgeführter Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie Wasserstoff und Methan detektiert werden, die den Beginn der Keramisierung markieren.



**Abbildung 4-40:** Thermogravimetrie (TG) von Polymethylsilsesquioxan (PMS) und TG wie auch DTG (erste Ableitung der TG) von PMS modifiziert mit 10 vol.-% Hf(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub> (10HfOR\_PMS).

Die nächste beobachtbare Stufe von 650 °C bis 850 °C (Signal der DTG bei 711 °C) geht mit der Ausgasung von Wasserstoff, Methan und geringen Mengen Wasser einher. Mit diesem letzten Zersetzungsprozess ist die Keramisierung des PMS abgeschlossen. Das Hafniumalkoxid modifizierte Polysiloxan hingegen zeigt in der Thermoanalyse ein vierstufiges Zersetzungsverhalten. In der ersten Zersetzungsstufe (DTG Peak bei 126.6 °C, Massenverlust von 1.88 %) finden Vernetzungsprozesse unter Ausgasung geringer Mengen Wasser statt. Außerdem werden mittels in situ FT-IR und MS die Verbindungen Ethanol, Isopropanol und Butanol detektiert. Der Nachweis von Isopropanol kann auf dessen Verwendung als Lösungsmittel während der Modifikation zurückgeführt werden. Außerdem konnte mittels NMR zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass es zu einem teilweisen Ligandenaustausch bei Metallalkoxiden kommen [129] und die chemische Summenformel demzufolge als  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_{4-x}(\text{O}^i\text{Pr})_x$  formuliert werden kann.

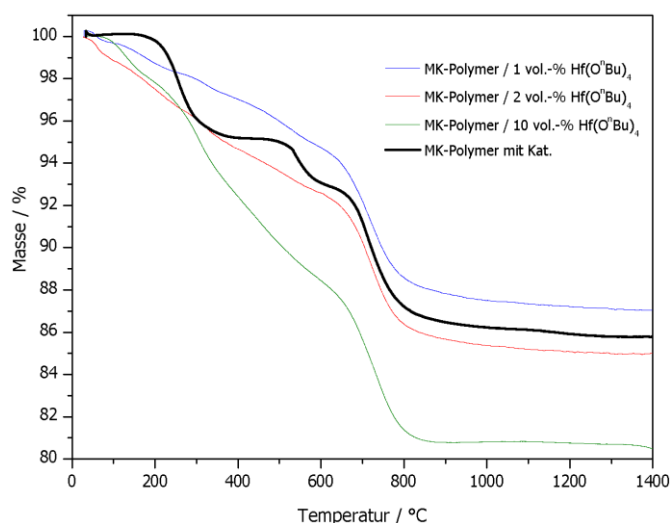


**Abbildung 4-41:** Thermogravimetrische Analyse und Massenspektrometrie QMID Ionenströme (QMID: Quasi Multiple Ion Detection) von Polymethylsilsesquioxan modifiziert mit 10 vol.-%  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  zeigen die Ausgasung von Alkoholen (a, Ethanol, Isopropanol, Butanol,  $m/z = 31$ ), Ethanol (b,  $m/z = 45$ ), Butanol (c,  $m/z = 41$ ), Wasser (d,  $m/z = 18$ ) und Methan (e,  $m/z = 16$ ) während des Aufheizens mit einer Rate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  von Raumtemperatur bis  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Entsprechend **Abbildung 4-39** kann es dann beim Vernetzungsvorgang nicht nur zur Ausgasung von n-Butanol, sondern auch von i-PrOH kommen. Die Ausgasung von Ethanol kann auf die Kondensationsreaktion von Si-OH und Si-OEt Gruppen, die im PMS vorhanden sind, zurückgeführt werden, wohingegen zum Beispiel die Reaktion von Si-OH mit Si-O-Hf( $\text{O}^n\text{Bu}$ )<sub>3</sub> zur Abspaltung von Butanol unter Bildung einer Si-O-Hf( $\text{O}^n\text{Bu}$ )<sub>2</sub>-O-Si Gruppierung führt. Die Addition des Hafniumalkoxids zum PMS führt zu einer wesentlich früheren Vernetzung bei niedrigeren Temperaturen, verglichen mit dem nicht modifiziertem PMS. In

der zweiten Zersetzungsstufe (DTG Signal bei 299.8 °C, Massenverlust 6.00 %) findet eine weitere Vernetzung des Polymers unter Ausgasung von Ethanol und Butanol statt, die mit der dritten Zersetzungsstufe (DTG Signal bei 461.4 °C, Massenverlust 3.36 %) abgeschlossen wird. Die vierte Zersetzungsstufe (DTG Signal bei 738.5 °C, Massenverlust 7.96 %) ist auf die Keramisierung des Hafniumalkoxid modifizierten PMS zurückzuführen und wird von der Ausgasung von Wasser und Methan begleitet, wie die in situ durchgeführte MS zeigt. Die Bildung von Wasser während der Keramisierung des mit Alkoxid modifizierten PMS ist auf die Zersetzung der  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_3$  Endgruppen zurückzuführen. Die Zersetzung von Metallalkoxiden wurde bereits von BRADLEY und NANDI untersucht [130-134].

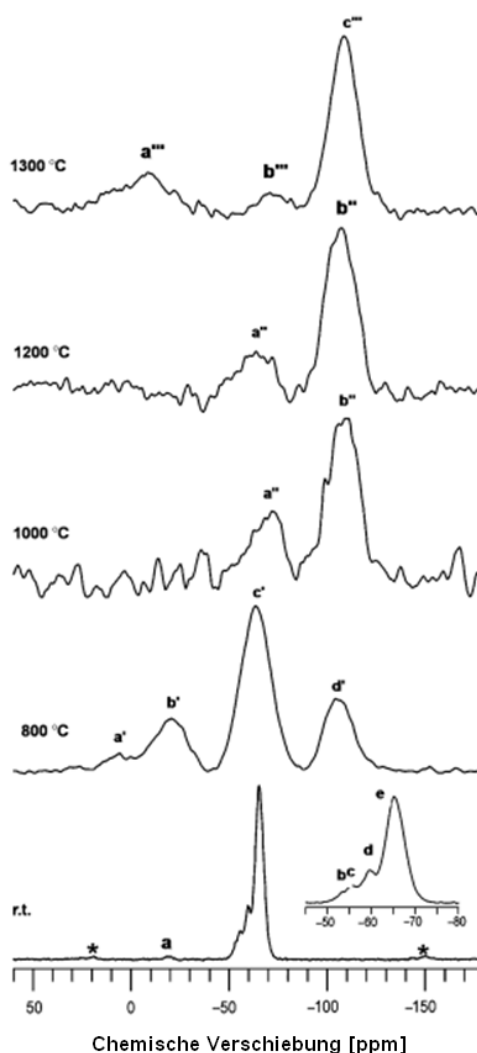
Auch wenn durch die Modifizierung des PMS die Vernetzungsprozesse im Vergleich zum reinen Polymer zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden, findet die Keramisierung unabhängig davon im gleichen Temperaturbereich statt. Im Gegensatz zu anderen Siliciumoxycarbiden, in deren amorpher Matrix Übergangsmetalloxide dispergiert worden sind (wie zum Beispiel  $\text{SiNbOC}$  oder  $\text{SiTaOC}$ ), wird der Temperaturbereich, in welchem die Keramisierung stattfindet, nicht durch die Modifikation des PMS verschoben [86]. Die Modifikation des Polysilsesquioxans mit Hafnium-n-butoxid führt zu einer Unterdrückung der Wasserstoffausgasung während der Keramisierung wie in situ MS Studien zeigen, die in **Abbildung 4-41** zusammengefasst sind. Dementsprechend wird in dem mit 10 vol.-% Hf-modifiziertem PMS kein Wasserstoff detektiert, während dieses für reines Polysilsesquioxan der Fall ist. Die keramische Ausbeute des modifizierten PMS beträgt etwa 81 % und ist somit geringer als die des reinen Polymers mit etwa 86 %. Wie **Abbildung 4-42** zu entnehmen ist, wird bei einem geringen Gehalt an Hafniumprecursor von 1 vol.-% die keramische Ausbeute noch weiter erhöht. Derselbe Effekt wird bei der Modifikation des PMS mit 1 w.-% Zirkoniumacetylacetonat festgestellt [55].



**Abbildung 4-42:** Thermogravimetrie an mit Hf-modifizierten PMS mit unterschiedlichen Gehalten an Hf-Butoxid. Bei sehr niedrigen Gehalten von  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  wird die keramische Ausbeute erhöht.

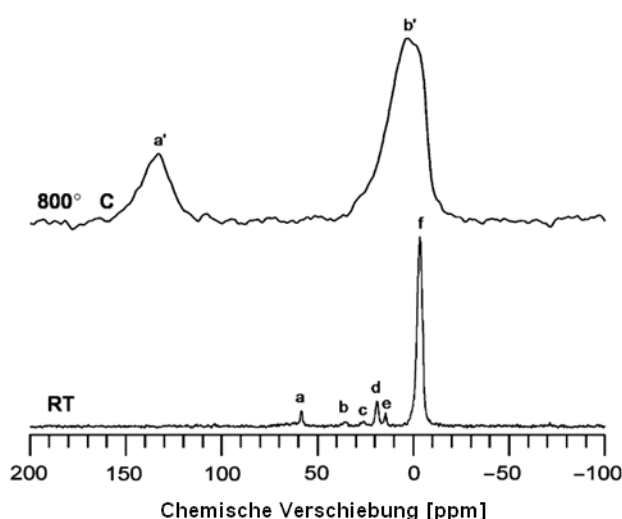
Durch die Modifikation wird das Polymer vernetzt, so dass die Ausgasung von Oligomeren verringert und die keramische Ausbeute erhöht wird [84]. Durch Erhöhung des Gehalts an Hafniumalkoxid kommt es dann aufgrund der vermehrten Kondensationsreaktionen und Zersetzung des  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  zu einem höheren Massenverlust. Für Hafnium-n-butoxid beträgt die theoretische keramische Ausbeute 44.7 % und die des nicht modifizierten PMS etwa 86 %. Werden diese Werte zur Berechnung einer keramischen Ausbeute des PMS mit 10 Vol.-% Hf-Precursor herangezogen, so ergibt sich bei den Gewichtsanteilen für  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  und PMS von 10.1 % und 89.9 %, ein Wert von 81.9 %, was gut mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt.

Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR Spektren des Hafniumalkoxid modifizierten PMS (10 vol.-% Hf-Precursor) und des keramischen SiHfOC sind in **Abbildung 4-43** und gezeigt.



**Abbildung 4-43:**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spektren von Polymethylsilsesquioxan modifiziert mit 10 vol.-%  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ . Die Spektren bei Raumtemperatur und 800 °C wurden mittels Kreuzpolarisation (CP) gemessen, während die Spektren bei 1000 °C, 1200 °C und 1300 °C mittels Einpulsexperimenten gemessen worden sind. Die mit einem Stern (\*) markierten Signale sind Rotationsseitenbande („spinning sidebands“). Die Bezeichnungen (a) bis (e) werden im Text näher erläutert.

Die Materialien mit einem ausreichend hohen Protonengehalt wurden mittels Kreuzpolarisation (CP) vermessen. Dieses gilt für das Hf-modifizierte PMS als auch für die bei 800 °C pyrolysierte Probe. Bei der Kreuzpolarisation handelt es sich um ein Doppelresonanzexperiment, bei denen die Signale von  $^{29}\text{Si}$ -Kernen durch einen Magnetisierungstransfer verstärkt werden [135]. Für Proben die oberhalb der genannten Temperatur pyrolysiert worden sind, wurde ein Einpuls experiment (SP) durchgeführt. Wie auch die Elementaranalyse der vermessenen Materialien zeigt, beträgt der Wasserstoffgehalt bei 800 °C etwa 1.43 w.-% (**Tabelle 4-1**) und ist somit ausreichend hoch für eine CP-Messung. Das gemessene  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum des Hafniumalkoxid modifizierten PMS ist dem reinen sehr ähnlich. Die in dem  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR zu beobachtenden Signale bei -65 ppm, -57 ppm und -18 ppm sind zum einen  $=\text{Si}(\text{OEt})(\text{CH}_3)$  (e) und  $=\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)$  (d) und zum anderen terminalen  $\text{SiCH}_3$  (a) zuzuordnen. Diese experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen stimmen gut mit denen überein, die für reines PMS beschrieben worden sind [136]. Im Fall des Hf-modifizierten Polymers können zwei zusätzliche Signale bei -56 ppm (c) und -54 ppm (b) detektiert werden, die auf Oligomere im Precursor zurückzuführen sind. Neben den weiteren Signalen von Methylgruppen  $\equiv\text{SiCH}_3$  bei -3 ppm (f) und Ethoxygruppen  $\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$  bei 58.8 ppm (a) und 19.2 ppm (d) werden in dem  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR weitere Signale bei 14 ppm (e), 26 ppm (c) und 35 ppm (b) detektiert (**Abbildung 4-44**). Korrelierend mit den Ergebnissen aus der thermischen Analyse (STA-MS) sind diese Signale auf restliches Isopropanol (26 ppm) und Butanol bzw. Butoxygruppen (14 ppm, 20 ppm und 35 ppm) zurückzuführen.



**Abbildung 4-44:**  $^{13}\text{C}$  CP MAS-NMR Spektren von Polymethylsilsesquioxan modifiziert mit 10 vol.-%  $\text{Hf}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  (wie synthetisiert bei RT) und nach Pyrolyse bei 800 °C). Die Bezeichnungen (a) bis (f) kennzeichnen verschiedene chemische Umgebungen und werden im Text näher erläutert.

Wie zu erwarten war sind die Signale in den MAS-NMR Spektren der Hafnium modifizierten Siliciumoxycarbide signifikant verbreitert. Bei 800 °C besteht das keramische Material aus

einer amorphen  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  Phase, da das  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR-Spektrum mehrere Signale aufweist, die verschiedene  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  Silicium-Zentren (mit  $x = 1$  bis 4) zeigt. So werden  $\text{SiC}_3\text{O}$  bei 3 ppm (a'),  $\text{SiC}_2\text{O}_2$  bei -25 ppm (b'),  $\text{SiCO}_3$  bei -65 ppm (c') und  $\text{SiO}_4$  bei -106 ppm (d') detektiert. Die Bildung von  $\text{SiO}_4$  Zentren kann als Ergebnis von Vernetzung und Umlagerungsprozessen während der Pyrolyse gewertet werden.

Außerdem konnte die Bildung von turbostratischem Kohlenstoff im  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR bei 134 ppm (a') beobachtet werden. Der carbidisch gebundene Kohlenstoff in der amorphen  $\text{SiOC}$  Matrix gibt ein Signal im  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR bei etwa 3 ppm (b'). Die Bildung von gemischten Si-O-M Bindungen führen zu einer Verschiebung des  $\text{SiO}_4$  Signals zu kleinerem Feld im  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der Tieffeldverschiebung und der Anzahl der (Übergangs-)metallatome in der zweiten Koordinationssphäre des Siliciums [137]. So werden im Fall von Alumosilicaten große Verschiebungen bis zu 10 ppm gemessen, wenn das Verhältnis Si / M ungefähr gleich eins beträgt [138]. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenso für Zeolithe und  $\text{SiO}_2$  /  $\text{ZrO}_2$  Mischungen als auch für  $\text{SiOC}$  /  $\text{ZrO}_2$  beobachtet [139-142]. Wie bereits zu Beginn beschrieben, konnten die Si-O-Hf Bindungen in dem modifizierten Polymer mittels FT-IR Spektroskopie direkt nachgewiesen werden. Diese Gruppierung konnte auch mittels MAS-NMR nachgewiesen werden. Das bei 800 °C pyrolysierte PMS zeigt im  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR  $\text{SiO}_4$  Zentren bei einer chemischen Verschiebung von -103 ppm, was im Vergleich mit nicht modifiziertem Siliciumoxycarbid (Signal bei -110 ppm) [143, 144] einer Tieffeldverschiebung von ca. 7 ppm entspricht. Dass die Verschiebung des Resonanzsignals so gering ausfällt, liegt im geringen Gehalt an Hafnium begründet. So beträgt für das mit 10 vol.-% Alkoxid modifizierte PMS der Gehalt an Hafnium nach der Pyrolyse lediglich 0.6 mol-% wie in **Tabelle 4-7** gezeigt ist. Durch die Präzipitation des Hafniumdioxids und dessen weiteren Wachstums nimmt der Gehalt des Metalls in der zweiten Koordinationssphäre der  $\text{SiO}_4$  Zentren mit Erhöhung der Temperatur kontinuierlich ab, was zu einer messbaren Änderung in der chemischen Verschiebung führt. Dieses gilt sowohl für die  $\text{SiO}_4$  als auch gleichermaßen für die  $\text{SiO}_3\text{C}$  Zentren. Mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur wird in dem Material eine Phasenseparation induziert, wie mit der höheren Intensität des  $\text{SiO}_4$  und der Bildung von  $\text{SiC}$  Domänen im  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR deutlich nachvollzogen werden kann. Die Phasenseparation erfolgt durch Umlagerungsreaktionen, die ab etwa 400 °C bis 600 °C beginnen. Dabei handelt es sich streng genommen um Gleichgewichtsreaktionen, die statistisch verteilt ablaufen. Die Berechnung der freien Enthalpie zu ungefähr Null impliziert, dass sowohl Hin- als auch Rückreaktion gleichermaßen ablaufen. Bei höheren Temperaturen gewinnt die Entropie an Bedeutung und lässt die Phasenseparation erfolgen. In bereits separierten Bereichen, in welchen keine gemischten Bindungen mehr vorliegen,

sind die verschiedenen Umlagerungsreaktionen nicht mehr statistisch verteilt, die Phasenseparation wird induziert. Das  $\text{SiO}_4$  Signal nimmt mit Erhöhung der Temperatur kontinuierlich an Intensität zu und dominiert das  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR Spektrum bei 1000 °C und 1200 °C bei -107 ppm (b''), während die gemischten Bindungen  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  (mit  $n = 1, 2$  oder 3) stetig in ihrer Intensität abnehmen, wie es zum Beispiel für das  $\text{SiCO}_3$  bei -68 ppm (a'') beobachtet werden kann. Die Signale für  $\text{SiC}_2\text{O}_2$  und  $\text{SiC}_3\text{O}$  sind ab einer Temperatur von 1200 °C nicht mehr im NMR Spektrum zu detektieren. Bei 1300 °C weist das Signal von  $\text{SiO}_4$  eine chemische Verschiebung von -107 ppm auf (c'''), die Intensität des  $\text{SiCO}_3$  verringert sich zunehmend (b'''), während bei -10 ppm (a''') ein neues Signal detektiert werden kann, was  $\text{SiC}_4$  Zentren zuzuordnen ist und die beginnende Phasenseparation anzeigen [145-147]. Mit Erhöhung der Temperatur wird das  $\text{SiO}_4$  Signal von -103 ppm (bei 800 °C) auf -107 ppm (bei 1300 °C) zu tieferem Feld verschoben.

**Tabelle 4-7:** Chemische Zusammensetzung von Polymethylsilsesquioxan modifiziert mit 10 vol.-% und 30 vol.-% Hafniumalkoxid und pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen. Das bei 800 °C und 1000 °C pyrolysierte Hf-modifizierte PMS enthält noch 1.43 w.-% bzw. 0.49 w.-% Wasserstoff.

Vol.-% $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	Temperatur / °C	C / w.-%	O / w.-%	Si / w.-%	Hf / w.-%	
10	800 (*)	10.95	37.75	40.5	4.86	
	1000 (*)	10.30	39.2	43.45	4.47	
	1100	10.37	41.1	44.2	4.26	
	1200	11.80	39.0	43.6	5.05	
	1300	10.47	41.2	43.6	4.23	
30	1100	8.42	38.8	39.0	13.7	
	1300	8.22	39.0	38.8	13.8	
Vol.-% $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	Temperatur / °C	chemische Formel	SiC / mol-%	SiO <sub>2</sub> / mol-%	C <sub>frei</sub> / mol-%	HfO <sub>2</sub> / mol-%
10	800	$\text{Si}_1\text{O}_{1.62}\text{C}_{0.63}\text{Hf}_{0.02}$	14.58	54.86	29.16	1.39
	1000	$\text{Si}_1\text{O}_{1.54}\text{C}_{0.59}\text{Hf}_{0.02}$	17.16	57.46	23.88	1.49
	1100	$\text{Si}_1\text{O}_{1.63}\text{C}_{0.54}\text{Hf}_{0.02}$	15.55	58.51	24.44	1.49
	1200	$\text{Si}_1\text{O}_{1.56}\text{C}_{0.63}\text{Hf}_{0.02}$	17.02	53.90	27.66	1.42
	1300	$\text{Si}_1\text{O}_{1.66}\text{C}_{0.56}\text{Hf}_{0.02}$	13.67	58.27	23.74	1.44
30	1100	$\text{Si}_1\text{O}_{1.74}\text{C}_{0.50}\text{Hf}_{0.06}$	13.87	59.12	22.63	4.38
	1300	$\text{Si}_1\text{O}_{1.76}\text{C}_{0.49}\text{Hf}_{0.06}$	13.14	59.85	22.63	4.38



Eine Übersicht über die Intensitätsentwicklung der gemischten  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  ist in **Tabelle 4-8** gezeigt. Die Polymer-Keramik-Umwandlung des reinen Polymethylsilsesquioxan wurde bereits von MENAPACE et al. bis 700 °C untersucht [148]. Entsprechend der Thermogravimetrie ist die Keramisierung beinahe abgeschlossen und die gemischten Bindungen  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  treten auf. Im Gegensatz zum modifizierten SiOC kann allerdings keine Tieffeldverschiebung des  $\text{SiO}_4$  Signals detektiert werden. Die Intensitätsverhältnisse der Signale entsprechen in etwa denen, wie sie für das SiHfOC gemessen worden sind. Demzufolge hat die Modifikation des PMS mit dem Hf-Precursor bis etwa 700 °C keinen nennenswerten Einfluss auf die Entwicklung der Phasenseparation.

**Tabelle 4-8:** Intensitätsverhältnisse der gemischten Bindungen  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur °C	$\text{SiO}_4$		$\text{SiO}_3\text{C}$		$\text{SiO}_2\text{C}_2$		$\text{SiOC}_3$		$\text{SiC}_4$	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
<b>800</b>	-103	23.2	-65	56.4	-25	17.7	3	2.7	-	-
<b>1000</b>	-105	78.4	-67	21.6	-	-	-	-	-	-
<b>1200</b>	-106	79.1	-69	20.9	-	-	-	-	-	-
<b>1300</b>	-106	81.7	-72	12.9	-	-	-	-	-10	5.4

Die MAS-NMR ist eine globale Methode, anhand derer man sehen kann, ob das betrachtete System phasensepariert ist. Dessen Umfang kann durch Integration der Signalfäche abgeschätzt werden. Zunächst kann theoretisch die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, mit der die verschiedenen Umgebungen auftreten. Die Gleichung basiert auf der Annahme, dass die möglichen Tetraeder des  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  statistisch im betrachteten System verteilt auftreten [149]. Tatsächlich zeigen Untersuchungen von BREQUEL et al. auf Basis von Rietveld-Verfeinerungen, dass keine statistische Verteilung vorliegen muss [150, 151].

$$P(\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}) = \frac{4!}{x!(4-x)!} (p_{\text{Si-O}})^x (p_{\text{Si-C}})^{4-x} \quad (4.1)$$

Die Variablen  $p_{\text{Si-O}}$  und  $p_{\text{Si-C}}$  hängen lediglich vom Si/O-Verhältnis ab und können unter der Annahme berechnet werden, dass alle Sauerstoffatome verbrückt an Silicium gebunden, und dieses wiederum nur an Sauerstoff- und Kohlenstoffatome gebunden ist.

$$p_{\text{Si-O}} = \frac{(O/\text{Si})}{2} \quad (4.2)$$

$$p_{\text{Si-C}} = 1 - p_{\text{Si-O}} \quad (4.3)$$

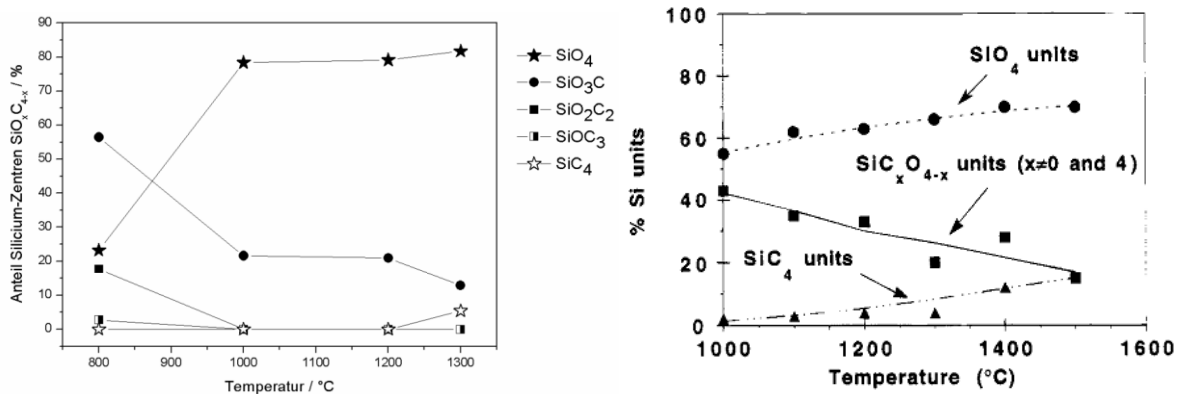
Das Si/O-Verhältnis kann aus der Elementaranalyse berechnet werden, was erlaubt, die prozentuale Zusammensetzung der verschiedenen Tetraeder zu berechnen. Das Ergebnis ist in **Tabelle 4-9** festgehalten:

**Tabelle 4-9:** Prozentualer Anteil an  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  Tetraedern kalkuliert mit Hilfe von **Gleichung (4.1)** für das aus der Elementaranalyse bestimmte O/Si-Verhältnis. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass eine statistische Verteilung von Si-O und Si-C Bindungen vorliegt – analog zu [149].

Temperatur / %	chemische Formel	O/Si	$\text{SiO}_4$ / %	$\text{SiO}_3\text{C}$ / %	$\text{SiO}_2\text{C}_2$ / %	$\text{SiOC}_3$ / %	$\text{SiC}_4$ / %
800 °C	$\text{Si}_1\text{O}_{1.62}\text{C}_{0.63}\text{Hf}_{0.02}$	$\frac{1.62 - 2 \times 0.02}{1}$	39.0	41.4	16.5	2.9	0.2
1300 °C	$\text{Si}_1\text{O}_{1.66}\text{C}_{0.56}\text{Hf}_{0.02}$	$\frac{1.66 - 2 \times 0.02}{1}$	43.0	40.4	14.2	2.2	0.1

Ist das Siliciumoxycarbid nicht phasensepariert, sollte der prozentuale Anteil an den einzelnen  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  Tetraedern ungefähr denen in **Tabelle 4-9** entsprechen. Tatsächlich stimmen die aus der MAS-NMR ermittelten Werte für das bei 800 °C pyrolysierte SiHfOC gut mit den theoretisch berechneten überein. Eine messbare Diskrepanz besteht lediglich für die  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  Zentren mit  $x = 4$  bis 2 und zeigt eine beginnende Phasenseparation an. Bei kontinuierlicher Erhöhung der Temperatur nimmt die Abweichung wie erwartet immer weiter zu. Nach der Pyrolyse bei 1300 °C beträgt der mit MAS-NMR gemessene Anteil an Zentren von  $\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{SiC}_4$  etwa 82 % bzw. 6 %. Werden die aus der Elementaranalyse erhaltenen Daten herangezogen und eine Phasenseparation von 100 % angenommen, so errechnen sich die Anteile von Silica bzw. SiC zu etwa 81 % und 19 %, was im Rahmen des Fehlers eine gute Übereinstimmung darstellt. BOIS et al. haben die Phasenseparation des Siliciumoxycarbids mittels MAS-NMR in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt und eine nahezu lineare Abhängigkeit für die Entwicklung der  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  Zentren festgestellt [152]. In **Abbildung 4-45** sind sowohl die für SiHfOC gemessenen prozentualen Anteile der  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  Tetraeder, als auch die von BOIS et al. gezeigt. Bei der Gegenüberstellung zeigt sich mit der Abnahme der Intensität gemischter Bindungen in beiden Fällen derselbe Trend. Allerdings ist im Fall des SiHfOC zwischen 800 °C und 1000 °C ein deutlicher Anstieg des prozentualen Anteils der  $\text{SiO}_4$  Zentren zu erkennen, der mit ca. 78 % nur leicht unterhalb des aus der Elementaranalyse berechneten maximalen Wertes von etwa 81 % liegt. Anschließend zeigt sich ein leichter, kontinuierlicher Anstieg bis 1300 °C unter gleichzeitiger Abnahme der prozentualen Intensität gemischter Bindungen. Im Gegensatz dazu ist das von BOIS et al.

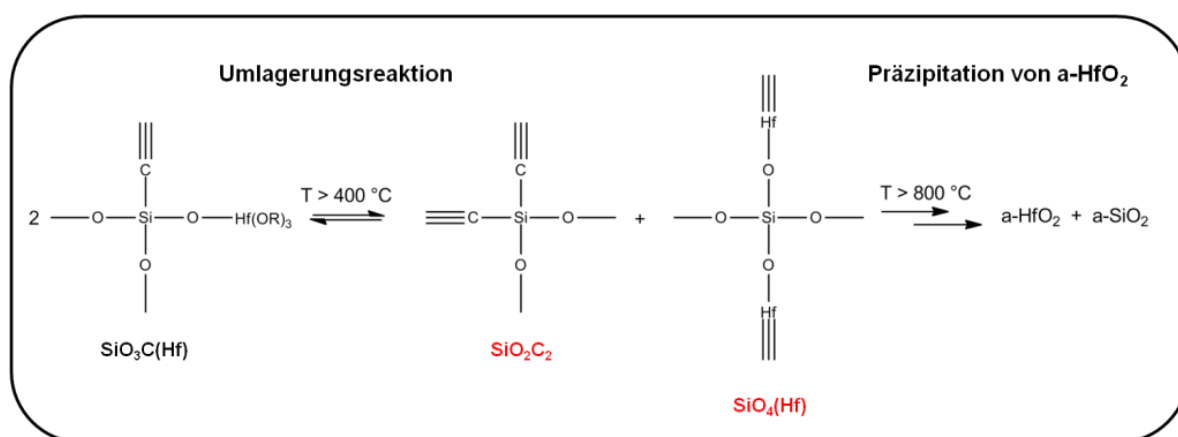
vermessene bei 1100 °C noch deutlich weniger phasensepariert (bei ähnlichen Auslagerungsbedingungen). Dieses kann im Fall des SiHfOC mit der beginnenden Präzipitation des Hafniumdioxids zusammenhängen, die durch HRTEM bereits bei etwa 900 °C beobachtet werden konnte. Durch die Phasenseparation des Hafniumdioxids wird eine Umlagerungsreaktion induziert, die einen deutlichen Anstieg der  $\text{SiO}_4$  Zentren zur Folge hat. Nach BREQUEL et al. erfolgt die Phasenseparation umso früher, je geringer der Kohlenstoffgehalt in den Materialien ist [151]. Die von BOIS et al. untersuchten Siliciumoxycarbide weisen einen deutlich niedrigeren Kohlenstoffgehalt auf, weshalb die Phasenseparation schneller ablaufen sollte als im Fall des SiHfOC. Da die Phasenseparation für das keramische Nanokomposit ab 1100 °C dennoch schneller verläuft, ist ein weiteres Indiz, dass das Hafniumdioxid diese katalysiert.



**Abbildung 4-45:** Anteile der detektierten Silicium-Zentren  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  in Hf-modifiziertem PMS (10HfOR\_PMS) in Abhängigkeit von der Temperatur. BOIS et al. zeigen die Koordinationsänderung der  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  Tetraeder in Abhängigkeit von der Temperatur [152].

In **Abbildung 4-46** ist ein Schema zur Erklärung des starken Anstiegs des prozentualen Anteils von  $\text{SiO}_4$  Zentren gezeigt. Zunächst kommt es ab Temperaturen höher als 400 °C ausgehend von  $\text{SiO}_3\text{C}(\text{Hf})$  Zentren zu einer Umlagerungsreaktion, wodurch  $\text{SiO}_4$  gebildet wird. Die Phasenseparation läuft zu Beginn analog zum nicht modifizierten PMS ab. Wie in **Tabelle 4-8** gezeigt, ist auch für  $\text{SiO}_3\text{C}$  bei niedrigen Temperaturen eine Tieffeldverschiebung festzustellen, was bedeutet, dass sich auch in diesem Fall das Hafnium in der zweiten Koordinationssphäre befindet. Wird die Temperatur auf 800 °C erhöht, so kommt es zur Kristallisation von amorphen  $\text{HfO}_2$  und Silica. Die im MAS-NMR detektierbare Tieffeldverschiebung der Signale nimmt mit Erhöhung der Temperatur daher immer weiter ab. Induziert wird die Präzipitation möglicherweise durch die Zersetzung der organischen Alkoxid-Gruppen am Hafnium. Die Zersetzung ist an eine Ausgasung von Wasser und Methan gekoppelt, was auch in der TG-MS nachgewiesen werden kann. Dieses ist womöglich der Grund, weshalb bei geringeren Temperaturen kein Hafnon, sondern zunächst amorphes Hafniumdioxid gebildet wird, was letztlich in der tetragonalen Modifikation

kristallisiert. Eine detaillierte Untersuchung der Phasenseparation von SiOC haben KLEEBE et al. durchgeführt [145]. Mittels CTEM/HRTEM und EELS konnte die Phasenseparation von SiOC direkt beobachtet werden. So kann im EELS Spektrum nach Auslagerung des SiOC bei Temperaturen größer als 1200 °C die Präsenz einer Si-O-Bindung (von Siliciumdioxid; bei 103 eV) bewiesen werden. Zusätzlich konnte mittels Hochauflösung gezeigt werden, dass sich  $\beta$ -SiC Präzipitate wie auch so genannte „BASIC STRUCTURE UNITS“ (kurz: BSU) von Kohlenstoff ausgebildet haben. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass bei einer einsetzenden Phasenseparation die Korngrenze zwischen in  $\text{SiO}_2$  eingebettetes nanopartikuläres  $\beta$ -SiC noch vermehrt aus SiOC besteht. Zusätzlich wird angenommen, dass die Kristallisation von  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  zu Cristobalit durch eine kurze Phasenseparationsdistanz inhibiert wird.



**Abbildung 4-46:** Schema zur Erklärung der Bildung von  $\text{SiO}_4$  Zentren ausgehend von  $\text{SiO}_3\text{C(Hf)}$ . Bei niedrigen Temperaturen größer 400 °C erfolgt eine Umlagerungsreaktion, wie es auch für das reine PMS bekannt ist. Wird die Temperatur weiter erhöht, so kommt es zur Präzipitation von  $\text{HfO}_2$  unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder.

Die thermischen Analyse, FT-IR und MAS-NMR Spektroskopie belegt, dass das Material bis 800 °C aus einer amorphen  $\text{SiHfOC}$  Phase besteht. Insbesondere die chemische Verschiebung der  $\text{SiO}_4$  Zentren und das Vorhandensein von Si-O-Hf Bindungen im FT-IR Spektrum belegen dieses. Die elementare Zusammensetzung wurde untersucht und zeigte, dass die Hafnium modifizierten Siliciumoxycarbide, nach der Pyrolyse bei 800 °C oder 1000 °C, noch geringe Mengen an Wasserstoff enthalten. Der Gehalt an „freiem Kohlenstoff“ kann unter der Annahme berechnet werden, dass der Sauerstoff ausschließlich an Hafnium und Silicium gebunden ist und das verbleibende Silicium an Kohlenstoff gebunden ist [120]. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4-7** festgehalten. Die Elementaranalyse lässt erkennen, dass der Kohlenstoffgehalt in dem keramischen Material mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur tendenziell abnimmt, während hingegen der Gehalt an Hafnium und Silicium zunimmt. Dieses steht im Einklang mit dem beschriebenen Zersetzungsprozess, der im Temperaturbereich von 800 °C bis 1300 °C abläuft. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff nimmt

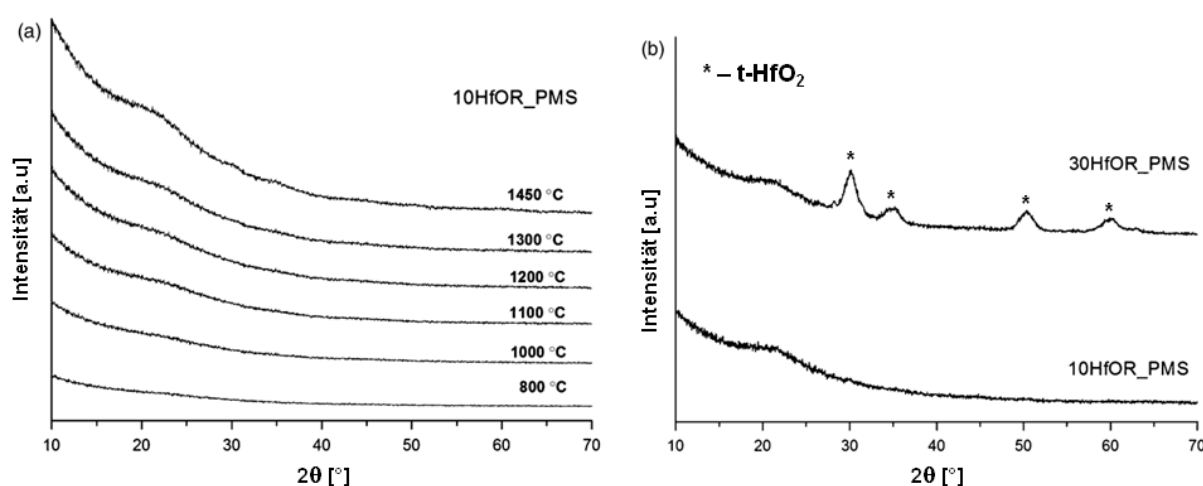
mit Erhöhung der Temperatur ebenso von etwa 29 mol-% (800 °C) auf 24 mol-% (1300 °C) ab. Die hergestellten SiHfOC Keramiken wurden hinsichtlich ihrer archimedischen Dichte in Abhängigkeit des eingesetzten Gehalts an Hafnium-n-butoxid (1 vol.-%, 2 vol.-%, 5 vol.-%, 10 vol.-% und 30 vol.-%) im Ausgangsmaterial untersucht (siehe **Tabelle 4-10**). Zusätzlich kann die offene Porosität und somit eine Aussage über die Verdichtung während der Pyrolyse getroffen werden. Die Volumenschrumpfung kann durch die Modifikation des PMS mit  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  deutlich auf 10 % bis 30 % reduziert werden, welche etwa 55 % in dem nicht modifizierten Polymer beträgt.

**Tabelle 4-10:** Volumenschrumpfung, archimedische Dichte und offene Porosität von SiOC /  $\text{HfO}_2$  keramischen Nanokompositen pyrolysiert bei 1100 °C.

Vol-% $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	Volumenschrumpfung / %	Offene Porosität / %
0 (= PMS)	55.4	18.2
1	10.5	11.2
2	11.3	8.1
5	29.5	5.0
10	31.3	2.3

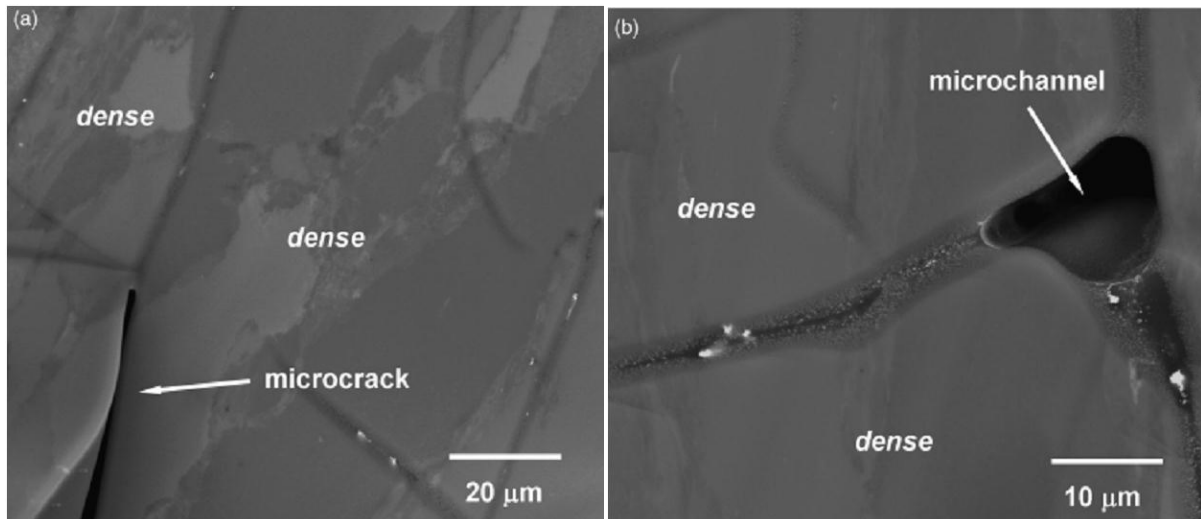
Wie aus **Tabelle 4-10** ersichtlich wird, nimmt die Volumenschrumpfung mit höherem Gehalt an Hf-Precursor stetig zu und korreliert diesbezüglich auch mit den Werten aus der thermischen Analyse. Die kontinuierliche Erhöhung der Schrumpfung ist auf die Zersetzung der Hf-Spezies zurückzuführen. Zusätzlich zeigen die Untersuchungen eine inverse Korrelation des Gehalts an Hafnium und der offenen Porosität. So wurde diese nach Pyrolyse bei 1100 °C bei reinem SiOC zu etwa 18 % bestimmt. Allein durch die Zugabe von 1 vol-%  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  zu reinem PMS wird nach der Keramisierung die offene Porosität auf ca. 11 % reduziert. Die Erhöhung der Konzentration an Hf-Precursor auf 10 vol-% reduziert die offene Porosität weiter auf etwa 2 %, höhere Gehalte (30 vol-%) wiederum führen zu einem leichten Anstieg auf 5 %. Generell kann dieses Verhalten auf den zunehmenden Anteil an organischen Gruppen durch das Hf-Alkoxid zurückgeführt werden. Durch dessen Zersetzung kommt es vermehrt zur Ausgasung von Pyrolysegasen, die zu einer erhöhten Porosität führen. Die Pulverdiffraktometrie an den keramischen Nanokompositen SiOC /  $\text{HfO}_2$ , die bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert worden sind, zeigen, dass im Falle des mit 10 vol-% modifizierten SiHfOC, diese bis zu 1450 °C amorph bleiben (siehe **Abbildung 4-47**). Die Mikrostrukturentwicklung von reinem PMS nach dessen Pyrolyse bis 1400 °C wurde von RIEDEL et al. untersucht [153]. Bis 1300 °C ist das Siliciumoxycarbid vollkommen

röntgenamorph, lediglich bei  $20^\circ 2\theta$  ist eine Erhöhung des Untergrunds aufgrund des amorphen  $\text{SiO}_2$  zu beobachten. Wird die Temperatur weiter auf  $1400^\circ\text{C}$  erhöht, so treten Reflexe von nanokristallinem  $\beta\text{-SiC}$  auf. In den Ramanspektren kann die Präsenz von freiem Kohlenstoff in dem amorphen  $\text{SiOC}$  aufgrund der beobachteten D- und G-Bande ab  $1100^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden. Aufgrund des hohen Fluoreszenzuntergrunds unterhalb dieser Temperatur wird ein Nachweis von  $\text{sp}^2$  Kohlenstoff unmöglich. Dass im Falle des  $\text{SiHfOC}$  keramischen Nanokomposites im Vergleich zu reinem  $\text{SiOC}$  die Bildung von  $\beta\text{-SiC}$  nicht beobachtet wird, belegt die Verbesserung der Hochtemperaturstabilität durch die Modifizierung.



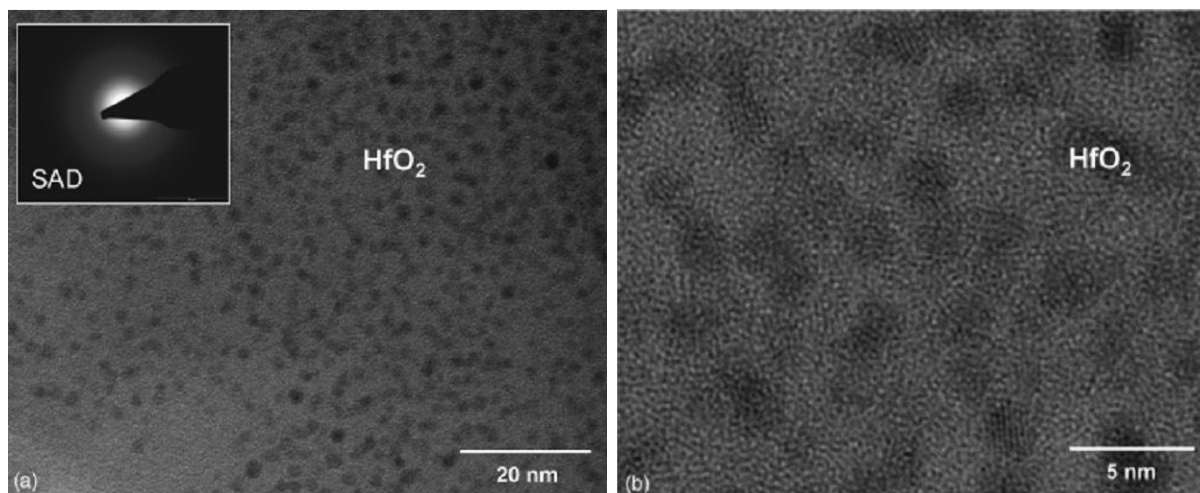
**Abbildung 4-47:** XRD ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) von  $\text{SiOC} / \text{HfO}_2$  pyrolysiert bei Temperaturen von  $800^\circ\text{C}$  und  $1450^\circ\text{C}$  (a) und nach Auslagerung bei  $1300^\circ\text{C}$  für 5 h (b). Die Composite modifiziert mit 10 vol%  $\text{Hf}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  (10HfOR\_PMS) bleiben bis  $1450^\circ\text{C}$  röntgenamorph wohingegen die Materialien mit höherem Gehalt an Hafniumalkoxid nach der Pyrolyse bei  $1300^\circ\text{C}$  nanokristallines, tetragonales Hafniumdioxid ( $\text{t-HfO}_2$ ) aufweisen.

Mit Erhöhung des Hafniumgehalts in dem Ausgangsmaterial findet jedoch eine Kristallisation von nanokristallinem, tetragonalem Hafniumdioxid bei etwa  $1300^\circ\text{C}$  statt. Dieses zeigt, dass der Gehalt an Hafniumalkoxid einen wesentlichen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten des  $\text{HfO}_2$  in der amorphen Matrix von Siliciumoxycarbid hat. Mittels Rietveldverfeinerung wurde die Partikelgröße auf 8 nm abgeschätzt. Die Elektronenmikroskopie in **Abbildung 4-48** zeigt, dass das keramische Nanokomposit  $\text{SiHfOC}$  dicht, aber teilweise von Mikrorissen durchzogen ist.



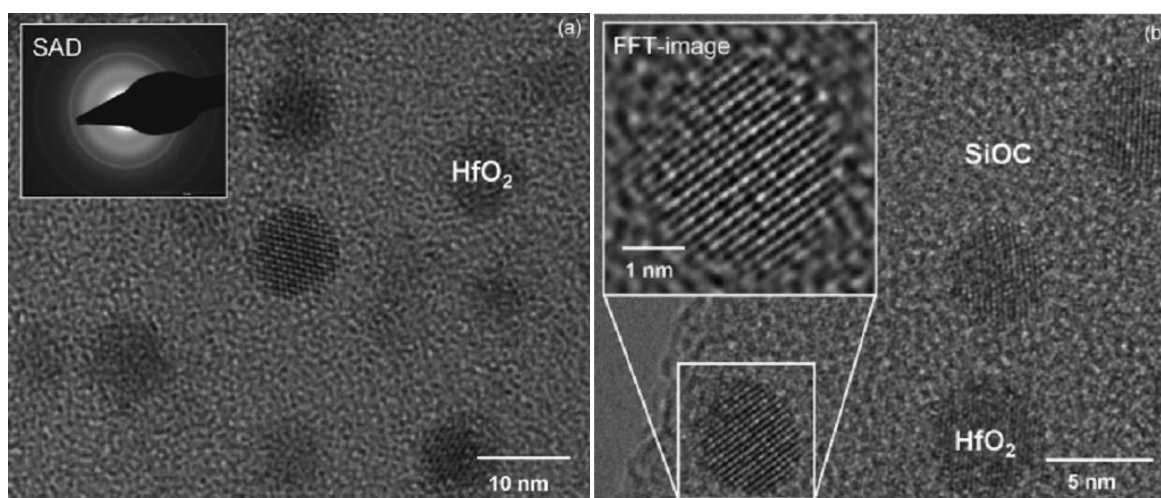
**Abbildung 4-48:** Rasterelektronenmikroskopie an SiHfOC (30HfOR\_PMS) nach der Pyrolyse bei 1300 °C. Neben den vorhandenen Mikrorissen (a) und Kanälen (b) zeigt sich, dass das Material zwischen diesen strukturellen Defekten dicht ist und keine geschlossene Porosität aufweist [120].

Im Elektronenrückstreuexperiment zeigen sich in den dichten Bereichen Regionen mit unterschiedlichem Kontrast. Der unterschiedliche Kontrast kann einerseits auf lokale Dichteunterschiede der amorphen SiHfOC Matrix oder auf eine geringe Fluktuation der Konzentration an Hafnium zurückzuführen sein. Tatsächlich zeigt sich im CTEM, dass das  $\text{HfO}_2$  im Bulk zwar homogen in der amorphen Phase verteilt vorliegt, entlang der Mikrorisse, die häufig entlang der vorzufindenden Kanäle verlaufen, finden sich Partikel von Hafniumdioxid, dessen Größe mit der Entfernung vom Kanal kontinuierlich abnimmt. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigt, dass allen SiHfOC keramischen Nanokompositen das Vorhandensein von sphärischen Partikeln von  $\text{HfO}_2$  gemein ist. Die Partikel sind in einer amorphen SiOC Matrix homogen dispergiert. In **Abbildung 4-49** ist eine TEM Aufnahme von bei 1100 °C pyrolysierten Hf-modifizierten PMS gezeigt. Die  $\text{HfO}_2$  Partikel erscheinen aufgrund des höheren Absorptionskontrastes dunkler als die umgebende, amorphe Matrix. Die durchschnittliche Größe der Partikel beträgt in etwa 2 nm bis 3 nm, wobei die Elektronenbeugung zeigt, dass die Präzipitate nur gering kristallisiert sind. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Pulverdiffraktogramm der bei 1100 °C pyrolysierten Probe überein. Die hochauflösenden TEM Aufnahmen (HRTEM) zeigen nur wenige Partikel mit Interferenzmuster, die meisten erscheinen vollständig amorph. Die Interferenzmuster im HRTEM sind nur dann zu sehen, wenn das Partikel parallel zum einfallenden Strahl orientiert ist, andernfalls ist die Gitterabbildung (Zonenachsen-Orientierung) nicht möglich und das Partikel erscheint amorph.



**Abbildung 4-49:** Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen von 30HfOR\_PMS und anschließender Pyrolyse bei 1100 °C. Deutlich sind dunkle, sphärische Partikel zu sehen, die mittels EDX als Präzipitate von  $\text{HfO}_2$  identifiziert worden ist (a). Das entsprechende Elektronenbeugungsbild SAD (Selected Electron Area Diffraction = Feinbereichsbeugung) zeigt nur geringe Kristallisation an, die durch HRTEM (b) bestätigt wird [14].

Es zeigt sich, dass die Partikel nach der Pyrolyse bei 1100 °C nur gering kristallisiert sind. Wird jedoch die Pyrolysetemperatur auf 1300 °C erhöht, so können deutlich kristalline, sphärische Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 5 - 6 nm beobachtet werden, wie es in **Abbildung 4-50** gezeigt ist.



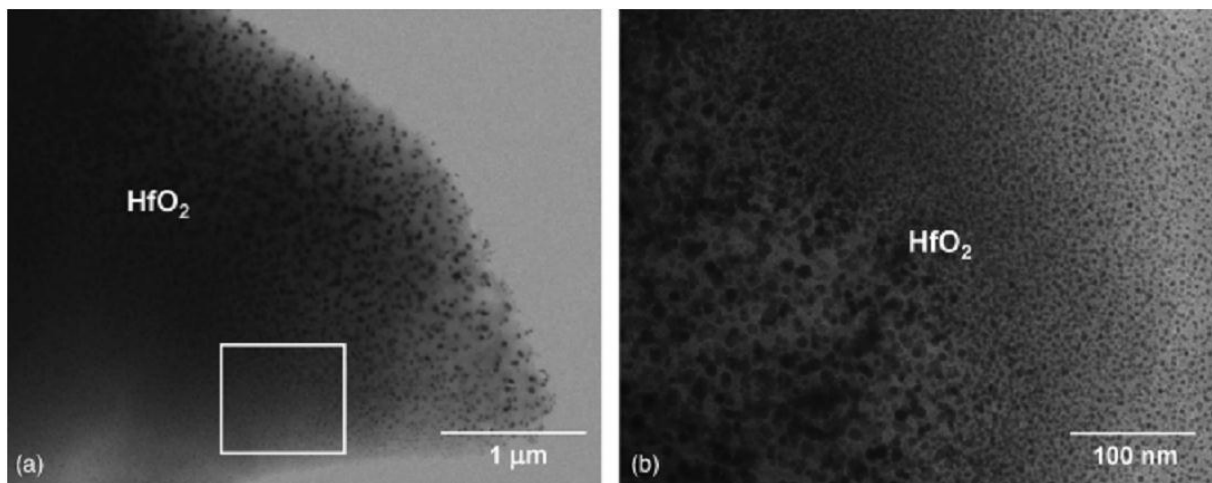
**Abbildung 4-50:** Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie Abbildungen von  $\text{HfO}_2$  Präzipitaten in SiHfOC (30HfOR\_PMS) nach der Pyrolyse bei 1300 °C. Im Gegensatz zu dem bei 1100 °C pyrolysierten SiHfOC zeigen die  $\text{HfO}_2$  Präzipitate deutlich höhere Kristallinität, wie es auch in der Fourier-Transformationsabbildung (FFT) (b) und in dem entsprechenden Elektronenbeugungsbild (SAD, Selected Area Diffraction = Feinbereichsbeugung) gezeigt ist (a) [120].

Der Volumenanteil an Hafniumdioxid kann durch die TEM-Abbildung auf 3.2 vol-% abgeschätzt werden (basierend auf einer Probendicke von 20 nm und einem Radius der sphärischen Partikel von 3 nm). Wird der Volumenanteil mittels der Elementaranalyse berechnet, wird ein Wert von 4.6 vol-% ermittelt (basierend auf einer Dichte für SiOC von  $2.23 \text{ gcm}^{-3}$  [98] und  $9.68 \text{ gcm}^{-3}$  für  $\text{HfO}_2$ ) und zeigt somit eine gute Übereinstimmung.



#### 4.2.2 Mikrostrukturentwicklung von SiHfOC ab $T \geq 1100\text{ °C}$

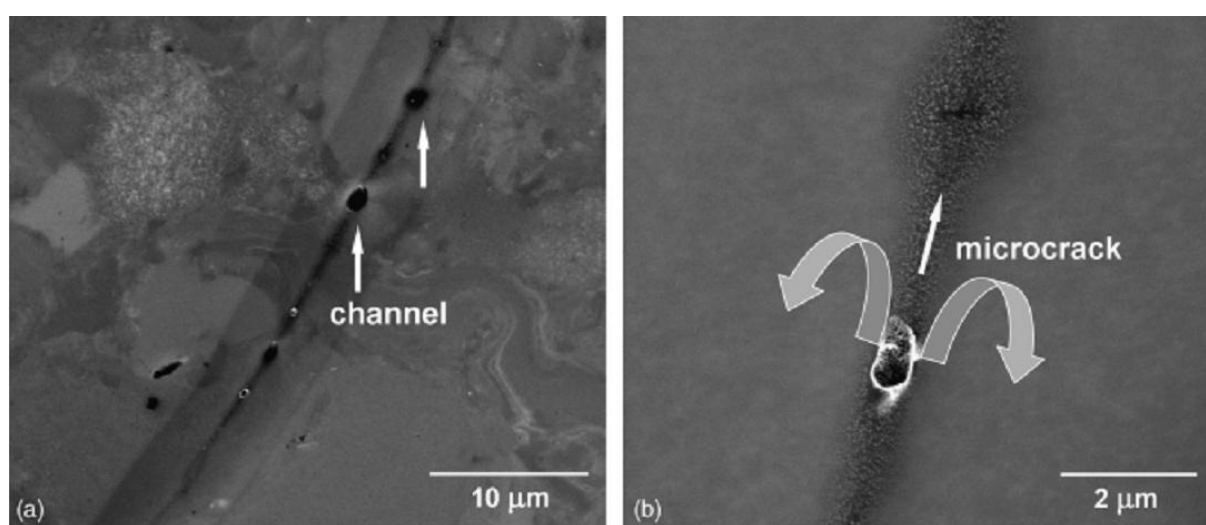
In diesem Abschnitt wird die Stabilität von SiOC / HfO<sub>2</sub> keramischen Nanokompositen hinsichtlich ihres Zersetzungs- und Kristallisationsverhalten und der Mikrostrukturentwicklung bei hohen Temperaturen bis 1600 °C diskutiert. Wie im Abschnitt zuvor bereits erwähnt, werden nach Pyrolyse bei 1300 °C keramische Nanokomposite erhalten, bei denen die sphärischen Nanopartikel aus tetragonalem Hafniumdioxid eine Größe von etwa 5 nm bis 10 nm besitzen. Auch wenn durch die chemische Modifizierung des Precursors und der darauffolgenden Prozessierung eine homogene Keimbildung erwartet wurde, so zeigen die TEM-Aufnahmen in **Abbildung 4-51**, einen Gradienten der Partikelgröße. Die Vergrößerung der Partikel wurde sowohl unabhängig vom Gehalt an Hafnium als auch der Auslagerungstemperatur beobachtet.



**Abbildung 4-51:** Transmissionselektronenmikroskopie von Hafniumalkoxid modifiziertem PMS (30 vol.-%) ausgelagert bei 1300 °C. Deutlich sind durch den Phasenkontrast sphärische Partikel von HfO<sub>2</sub> zu erkennen (a), wobei die Größenverteilung inhomogen ist und keiner Gaußverteilung entspricht (b) [154].

Neben den in **Abbildung 4-48** gezeigten Mikrorissen sind auch größere Risse zu beobachten, die durch die hohe Schrumpfung und die Keramisierung hervorgerufen werden, da diese mit einer Ausgasung flüchtiger Spezies verbunden sind, wie auch die thermische Analyse zeigt. Als zusätzliche Ursache kann in diesem Fall auch die hohe Probendicke von bis zu 5 mm diskutiert werden. Die Grünkörper lassen sich dann nicht mehr ausreichend verdichten, da das Polymer durch die Modifikation stark vernetzt wird. Das nicht-modifizierte PMS beginnt als Thermoplast bei etwa 80 °C zu schmelzen, wohingegen sich das Polymer nach der Modifizierung mit dem Hafniumalkoxid bei höheren Temperaturen direkt zersetzt, es sich also um einen Duroplast handelt. Die Mikroporen liegen immer entlang der Mikrorisse, weshalb sie als Kanäle angesehen werden können, an dessen Stelle die Ausgasung der Pyrolysegase erfolgt, wie es in **Abbildung 4-52** gezeigt ist. Das lokale Kornwachstum von HfO<sub>2</sub> wurde ausschließlich entlang der Kanäle oder Mikrorisse an

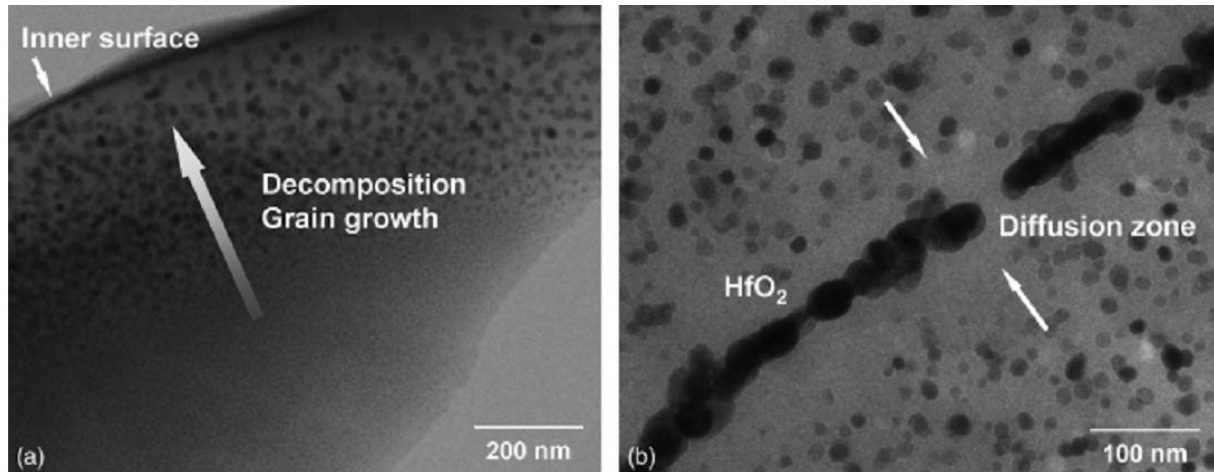
inneren Oberflächen und an äußeren Oberflächen beobachtet. Dieses legt die Vermutung nahe, dass mit der Ausgasung von kohlenstoffhaltigen Spezies wie Methan, die bis etwa 800 °C erfolgt und in der TG-MS beobachtet werden konnte, die Zersetzung der Matrix in einem direkten Zusammenhang mit diesem Effekt steht. Die Oberflächenreaktion führt zu einer Verringerung des Gehalts an intrinsischen, freiem Kohlenstoff, so dass  $\text{SiO}_2$  angereicherte Domänen in der amorphen Matrix entstehen. Wie in **Kapitel 4.2.4** gezeigt wird, nimmt dadurch auch die Viskosität der Matrix bei hohen Temperaturen im Vergleich zum Siliciumoxycarbid deutlich ab. Dieses wiederum führt zu einem deutlich erhöhten Diffusionskoeffizienten des Hafniums innerhalb dieser Domänen und somit zu einem vergrößerten Kornwachstum von  $\text{HfO}_2$  durch Ostwald-Reifung.



**Abbildung 4-52:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE) von SiHfOC mit einem Gehalt von 30 vol.-% im Startmaterial, ausgelagert bei 1300 °C. Mikrorisse und die entsprechenden Kanäle (a) als auch die entlang der Kanäle sichtbaren Präzipitate [154].

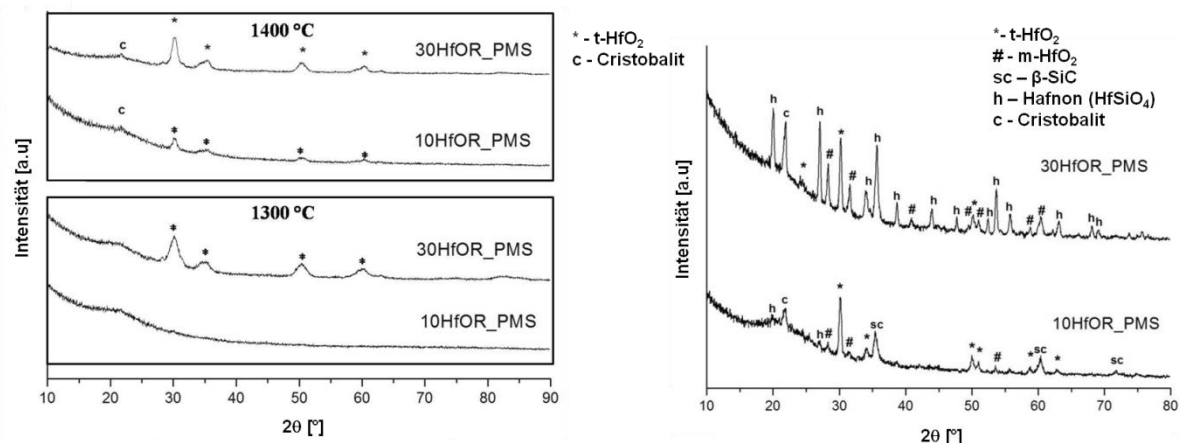
In **Abbildung 4-53** ist die durch einen Mikroriss gebildete innere Oberfläche gezeigt, in dessen Nähe die Kornvergrößerung beobachtet werden kann. Wie zuvor erwähnt, ist der Grund der kontinuierlich steigende Diffusionskoeffizient, da die Matrix zunehmend weiter in Richtung der Oberfläche an Kohlenstoff verarmt. Zusätzlich zeigt sich, dass die Matrix in der unmittelbaren Umgebung von  $\text{HfO}_2$  Partikeln an denselben verarmt ist, ebenfalls das Kornwachstum über Ostwald-Reifung nahelegt. Nicht nur entlang der Mikrorisse wurde eine verstärkte Kristallisation von  $\text{HfO}_2$  festgestellt, auch in den Poren wurde dieses vermehrt beobachtet. Es ist bekannt, dass das Kristallisationsverhalten durch die Anwesenheit von Poren und der damit verbundenen Verringerung der thermodynamischen Barriere beeinflusst wird. So ist generell die Keimbildungsgeschwindigkeit in Poren um ein Vielfaches höher als an glatten Oberflächen. Zusätzlich spielt die Größe der Poren eine entscheidende Rolle [155, 156]. In diesem Zusammenhang kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die in den SiHfOC keramischen Nanokompositen vorhandene Porosität einen Einfluss auf das

Kornwachstum des  $\text{HfO}_2$  hat. Weitere Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie zeigen aber, dass die Poren vermehrt Kohlenstoff in Form von Graphit enthalten, was ein weiteres Kristallwachstum inhibiert, so dass die Kohlenstoffverarmung durch die Ausgasung den entscheidenden Faktor darstellt.



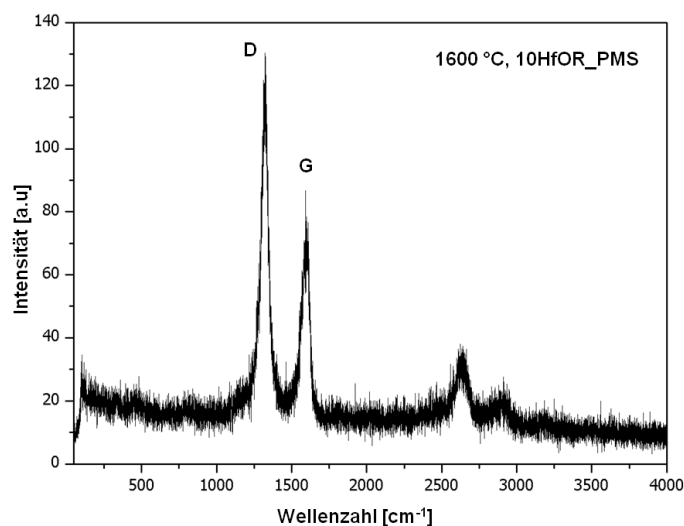
**Abbildung 4-53:** Aufnahmen des Transmissionselektronenmikroskops von SiOC/ $\text{HfO}_2$  keramischen Nanokompositen (a) ausgelagert bei 1100 °C (10HfOR\_PMS) und (b) bei 1300 °C (30HfOR\_PMS). Im linken Bild ist die durch einen Mikroriss gebildete innere Oberfläche gezeigt. Deutlich ist die Kornvergrößerung in Richtung der Oberfläche zu beobachten, die auf die Zersetzung der amorphen Matrix zurückzuführen ist. Auf der rechten Aufnahme ist ein Hafniumdioxid-Strang bestehend aus einzelnen Kristalliten gezeigt. In der unmittelbaren Umgebung dieser Hf-Anreicherung ist die Matrix an  $\text{HfO}_2$  Partikeln verarmt und bildet die Diffusionszone. Das legt ein Kornwachstum über Ostwald-Reifung nahe [154].

Pulverdiffraktometrie an SiHfOC mit niedrigerem Gehalt an Hafnium (10 vol.-%) zeigt, dass das Material nach Pyrolyse bei 1300 °C noch vollständig röntgenamorph vorliegt, wohingegen das Material mit höherem Hf-Gehalt (30 vol.-%) breite Reflexe von tetragonalem Hafniumdioxid aufweist (**Abbildung 4-47**). Wird die Temperatur auf 1400 °C erhöht, so ist weiterhin lediglich t- $\text{HfO}_2$  im XRD zu detektieren, allerdings steigt die mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmte durchschnittliche Partikelgröße auf etwa 11 nm an. Werden die SiHfOC keramischen Nanokomposite für 5 h bei 1600 °C unter Argon-Atmosphäre ausgelagert, so kann eine deutliche Kristallisation verschiedener Phasen abhängig vom Hafnium-Gehalt beobachtet werden (siehe **Abbildung 4-54**). So kann bei dem 10HfOR\_PMS sowohl m- $\text{HfO}_2$  als auch die tetragonale Modifikation detektiert werden. Zusätzlich treten kleine Anteile von Hafnon als auch  $\beta$ -SiC im Röntgendiffraktogramm auf.



**Abbildung 4-54:** Röntgendiffraktogramme bei 1300 °C und 1400 °C pyrolysierter SiHfOC keramischer Nano-komposite mit unterschiedlichem Hf-Gehalt (links). Zusätzlich sind für SiHfOC die Diffraktogramme nach der Auslagerung für 5 h bei 1600 °C unter Argon abgebildet (rechts).

Die Bildung des  $\beta$ -SiC findet durch eine vorangegangene Phasenseparation des Siliciumoxycarbid in amorphes Silica, Siliciumcarbid und freiem Kohlenstoff statt. Zusätzlich kann im Anschluss eine carbothermische Reaktion von amorphem SiO<sub>2</sub> mit freiem Kohlenstoff unter Bildung von  $\beta$ -SiC erfolgen. Wie in **Abbildung 4-55** gezeigt, kann die Anwesenheit von freiem Kohlenstoff mittels Ramanspektroskopie über die D- und G-Bande beobachtet werden.



**Abbildung 4-55:** Ramanspektrum von SiHfOC (10HfOR\_PMS) nach der Auslagerung bei 1600 °C für 5 h unter Argon. Deutlich ist der freie Kohlenstoff über die D- und G-Bande zu analysieren.

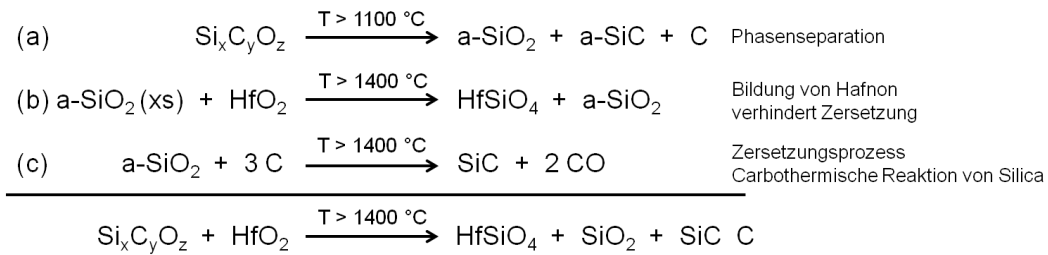
Die Elementaranalyse von SiHfOC zeigt zudem, dass sich der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt in dem Material von 1300 °C auf 1600 °C nicht verändert, und dass die keramischen Nanokomposite selbst bei 1600 °C stabil sind und keine Zersetzung der Matrix auftritt (**Tabelle 4-11**). Die Auslagerung von nicht modifiziertem PMS bei 1600 °C führt dazu, dass der Sauerstoffgehalt auf etwa 1 Gew.-% abfällt. Dieses erfolgt aufgrund der

carbothermischen Reduktion von amorphem Siliciumdioxid zu Siliciumcarbid und gasförmigen CO. Aufgrund der Ergebnisse aus der Elementaranalyse kann daher angenommen werden, dass die Präsenz von  $\beta$ -SiC in dem Hf-modifizierten SiOC auf die Phasenseparation zurückzuführen ist und nicht auf einen Zersetzungsprozess.

**Tabelle 4-11:** Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt für 10HfOR\_PMS nach der Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen. In beiden Fällen bleiben die Werte nahezu konstant.

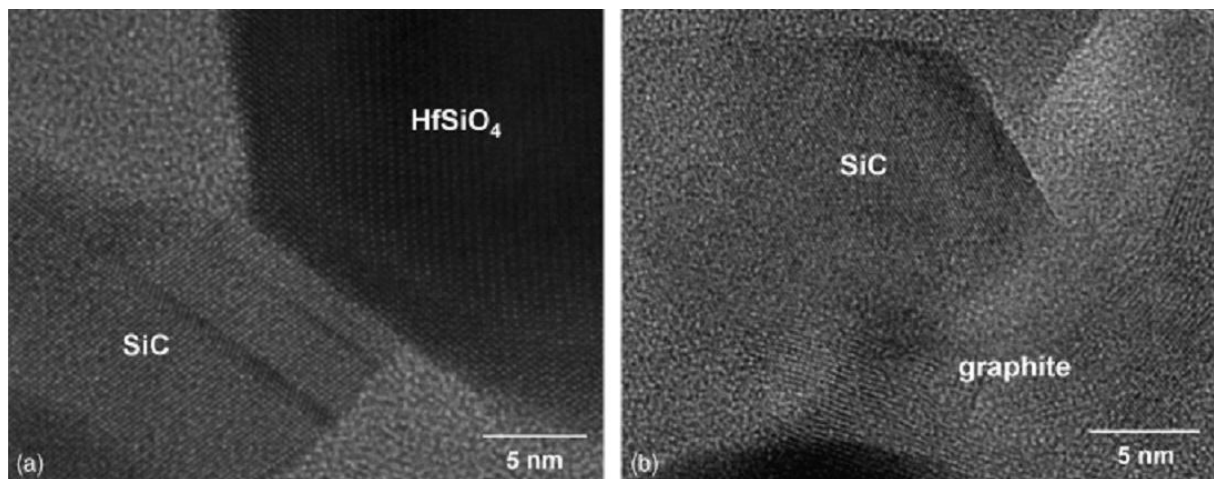
Temperatur	C / Gew.-%	O / Gew.-%
1300	9.78	41.6
1400	10.66	40.7
1600	9.70	41.4

Nach der Auslagerung bei 1600 °C zeigt sich bei dem keramischen Nanokomposit mit höherem Hf-Gehalt (30HfOR\_PMS) im Röntgendiffraktogramm Hafnion als Hauptphase. Außerdem finden sich noch monoklines und tetragonales  $\text{HfO}_2$  und geringe Anteile an Siliciumcarbid (**Abbildung 4-54**). Die Bildung von Hafnion kann über eine Festkörperreaktion von Hafniumdioxid mit Silica (dieses ist entweder kristallines Cristobalit bzw. Quarz oder es liegt amorph vor) bei Temperaturen von 1500 °C bis 1600 °C erfolgen [17, 157]. Die Bildung des Hafnion nach der Auslagerung des SiHfOC bei 1600 °C ist auf eine Festkörperreaktion des Hafniumdioxids mit amorphem Siliciumdioxid zurückzuführen. Im Vergleich zu reinem Siliciumoxycarbid wird der Ablauf der Mikrostrukturentwicklung durch die Anwesenheit von Hafniumdioxid beeinflusst. Es ist davon auszugehen, dass eine homogene Verteilung der Hf-Spezies eine grundlegende Voraussetzung darstellt. Starke lokale Anreicherungen würden dazu führen, dass sich die Komponenten nicht gegenseitig beeinflussen würden und sich SiHfOC wie SiOC hinsichtlich dessen Zersetzung verhalten würde. Wie das Hafniumdioxid die ablaufenden Prozesse verändert, ist in **Abbildung 4-56** festgehalten. In dem SiHfOC treten oberhalb von 1400 °C zwei Reaktionen des amorphen Siliciumdioxids auf. Zum einen kann es mit dem freien Kohlenstoff zur Bildung von  $\beta$ -SiC und zum anderen in einer Reaktion mit dem  $\text{HfO}_2$  zur Bildung des Hafnion kommen. Während die Bildung des Siliciumcarbids als ungünstig eingestuft werden kann, da es einer Zersetzung des Siliciumoxycarbids unter CO Ausgasung gleichkommt, ist die Bildung von Hafnion aus dem zuvor phasensepariertem  $\text{SiO}_2$  vorteilhaft, da eine hochtemperaturstabile Phase gebildet wird, die zusätzlich als Sauerstoffbarriere fungiert, und somit voraussichtlich die Oxidationsbeständigkeit des keramischen Nanokomposites erhöht.



**Abbildung 4-56:** Schema zur Darstellung der bei verschiedenen Temperaturen ablaufenden Reaktionen. Das  $\text{HfO}_2$  bildet mit amorphem Silica das Silicat und verhindert somit die carbothermische Zersetzung des Komposit.

Sowohl die Ergebnisse als auch eine rein thermodynamische Betrachtung zeigen, dass die Reaktion des  $\text{SiO}_2$  mit Hafniumdioxid bevorzugt ist und somit die Hafnon-Bildung die carbothermische Zersetzung der  $\text{SiOC}$  Matrix unterdrückt. Wie **Abbildung 4-54** zeigt, wird beim 30HfOR\_PMS nach der Auslagerung bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 h kein  $\beta\text{-SiC}$  im Diffraktogramm mehr identifiziert, gleichwohl es neben dem freien Kohlenstoff lokal durchaus noch im TEM zu detektieren ist, wie **Abbildung 4-57** zeigt.



**Abbildung 4-57:** HRTEM Aufnahmen von  $\text{SiOC} / \text{HfO}_2$  (30HfOR\_PMS) ausgelagert bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 h. a)  $\text{SiC}$  und  $\text{HfSiO}_4$  Korngrenze, (b)  $\text{SiC}$ , Kohlenstoff in amorpher  $\text{SiO}_2$ -Matrix [154].

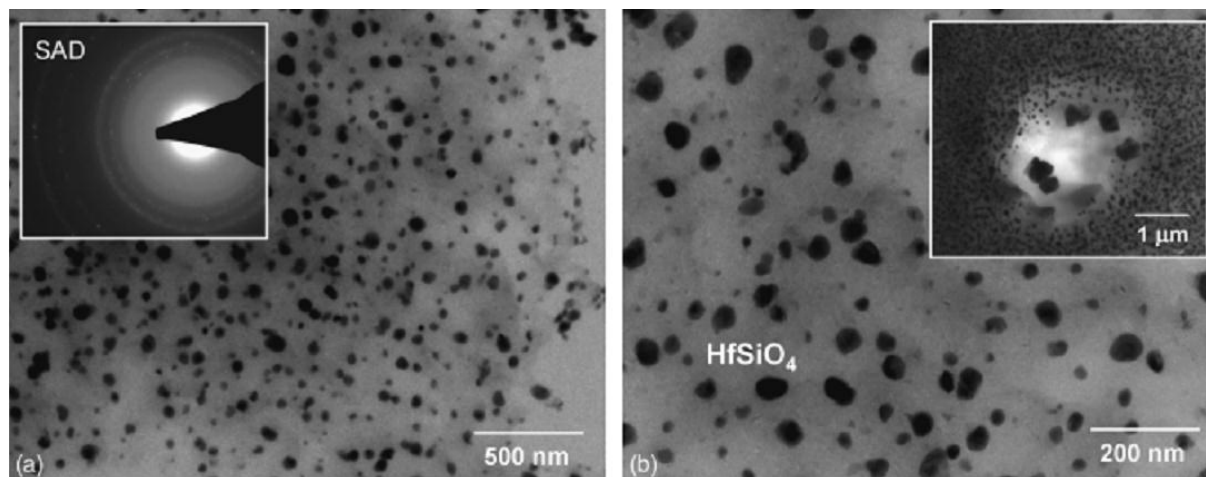
Eine thermodynamische Betrachtung der in **Abbildung 4-56** gezeigten Reaktionsgleichungen spiegelt das Ergebnis der Mikrostrukturentwicklung wider. Die freie Bildungsenthalpie von Hafnon aus den Oxiden beträgt  $-25.0 \pm 0.2\text{ kJ mol}^{-1}$  [158], und damit ist die Reaktion ähnlich exergonisch wie die des Zirkons mit  $-24.0 \pm 0.2\text{ kJ mol}^{-1}$  [158, 159]. Dem gegenüber steht eine Reaktionsenthalpie von  $+77.8\text{ kJ mol}^{-1}$  für die Bildung von Siliciumcarbid über die carbothermische Reaktion von Silica unter Ausgasung von  $\text{CO}$  [160].

**Tabelle 4-12:** Massenverlust von PMS und Hf-modifiziertem PMS unterschiedlichen Gehalts nach der Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen für 5 h.

Temperatur	Massenverlust / %		
	1300 °C	1400 °C	1600 °C
PMS	0.60	1.00	48.80
10HfOR_PMS	1.19	11.88	18.28
30HfOR_PMS	0.22	1.33	8.56

Dieses zeigt eindeutig, dass die Hafnon-Bildung gegenüber der carbothermischen Reaktion bevorzugt wird und daher die  $\beta$ -SiC Bildung inhibiert wird, auch wenn sich natürlich die freie Bildungsenthalpie und die Reaktionsenthalpie (bei Raumtemperatur) nur bedingt vergleichen lassen, so zeigt das experimentell bestimmte Ergebnis doch, dass dennoch der Trend gut wiedergegeben wird. Ein weiteres Maß für die thermische Stabilität der keramischen Nanokomposite ist deren Massenverlust nach längerer Auslagerung (siehe **Tabelle 4-12**). So wurde sowohl 10HfOR\_PMS und 30HfOR\_PMS bei verschiedenen Temperaturen für 5 h unter Argon ausgelagert. Zusätzlich wurde der Massenverlust nach Auslagerung unter denselben Bedingungen auch für das reine PMS gemessen. Das nicht-modifizierte PMS zeigt nach der Auslagerung bei 1300 °C und 1400 °C nur sehr geringe Massenverluste von 0.6 % und 1.0 %, was zeigt, dass das Hafnium-freie SiOC unter diesen Bedingungen bezüglich der möglichen Zersetzung stabil ist. Wird die Temperatur auf 1600 °C erhöht, so zeigt sich jedoch ein deutlicher Massenverlust von fast 50 %, was allein auf die carbothermische Reaktion zurückzuführen ist. Das 10HfOR\_PMS zeigt nach der Auslagerung bei 1300 °C einen ähnlichen Massenverlust wie das reine Siliciumoxycarbid, wohingegen sich der Massenverlust bei 1400 °C auf 11.88 % erhöht, und somit deutlich höher liegt als das Referenzmaterial. Wird das keramische Nanokomposit allerdings bei 1600 °C ausgelagert, so ist der Massenverlust mit 18.28 % im Vergleich zum reinen SiOC deutlich reduziert. Wird der Gehalt an Hafnium weiter erhöht, so ist der Massenverlust nach der Auslagerung bei 1400 °C von etwa 1.3 % mit dem Referenzmaterial vergleichbar. Wird nun die Temperatur auf 1600 °C erhöht, so ist der Massenverlust mit 8.6 % deutlich geringer als für das reine Siliciumoxycarbid. Der geringe Massenverlust nach den Langzeitauslagerungen bis 1600 °C macht die hohe thermische Stabilität des SiHfOC deutlich. Durch die Modifikation des SiOC mit dem Hafniumalkoxid wird die thermische Stabilität deutlich erhöht und kann durch die sukzessive Steigerung des Gehalts an Hafniumdioxid auch kontinuierlich verbessert werden. In **Abbildung 4-58** ist die Mikrostruktur von 30HfOR\_PMS nach der Auslagerung bei 1600 °C gezeigt. Wie aus der Abbildung erkennbar ist, haben sich Hafnon-Kristallite mit einer homogenen

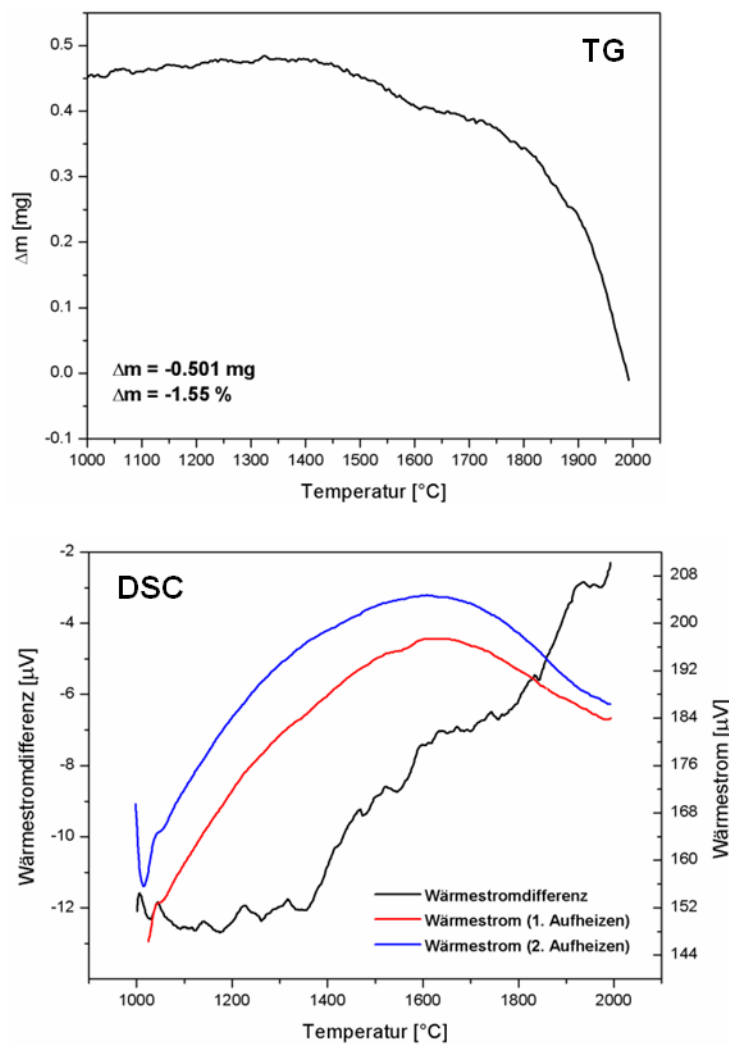
Größenverteilung gebildet. Lediglich entlang der erwähnten Kanäle ist eine Kornvergrößerung festzustellen. Der Grund für die homogene Verteilung der Partikelgröße, ausgehend von einer inhomogenen, ist bis heute noch unklar.



**Abbildung 4-58:** Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen von 30HfOR\_PMS nach der Auslagerung bei 1600 °C für 5 h. Die Abbildung (a) zeigt die homogene Verteilung von Partikeln, die mittels Elektronenbeugung als Hafnon identifiziert werden konnten, während in Abbildung (b) gezeigt ist, dass nur lokal in Kanälen noch ein weiteres Kornwachstum von Hafnon stattfindet [154].

Der nur geringe Massenverlust nach einer Hochtemperatur-Thermogravimetrie, durchgeführt bis zu 2000 °C, zeigt die hohe Stabilität des modifizierten SiOC (30HfOR\_PMS). Der mit der Temperatur aufgezeichnete Massenverlust und Wärmestrom (DSC) sind in **Abbildung 4-59** dargestellt. Das Hf-modifizierte Siliciumoxycarbid wurde zunächst bei 1100 °C präpyrolysiert und anschließend mit einer Rate von 40 °C min<sup>-1</sup> bis zu einer Temperatur von 2000 °C aufgeheizt. Der detektierte Massenverlust beträgt etwa 1.55 % und liegt somit um den gleichen Wert, wie es bereits für das SiBCN gemessen worden ist [91]. Auch wenn aufgrund der kurzen Auslagerungszeit bei hohen Temperaturen nur ein geringer Massenverlust festgestellt wird, so dass in diesem Zusammenhang keine Aussage über die Langzeitstabilität des Materials bei hohen Temperaturen gemacht werden kann, so liegt der Massenverlust jedoch bei sehr geringen Werten. Wie außerdem in **Abbildung 4-59** gezeigt wird, ist kein Signal im DSC zu detektieren. Somit laufen auch keine Kristallisationsprozesse ab, was ebenfalls durch die kurze Hochtemperaturphase relativiert ist.

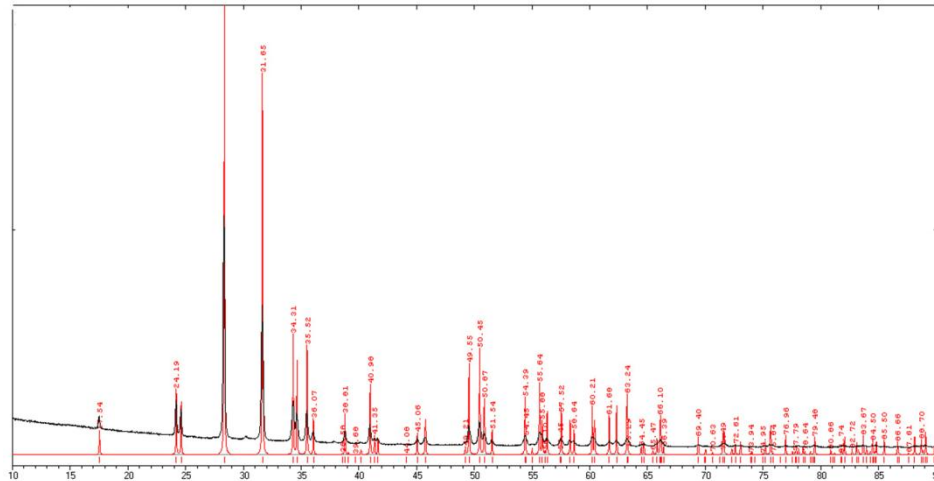




**Abbildung 4-59:** Hochtemperatur-Thermogravimetrie (HT-TG) von Hf-modifiziertem Siliciumoxycarbid (30HfOR\_PMS) bis 2000 °C (oben) in Argon. In der DSC zeigt sich kein auffälliges Signal (unten).

Zudem konnte bereits zuvor in **Abbildung 4-50** mittels HRTEM gezeigt werden, dass im SiHfOC die Kristallisation bereits bei 1100 °C einsetzt. Da das SiHfOC vor Beginn der Hochtemperatur-Auslagerung bereits bei dieser Temperatur pyrolysiert worden ist, kann somit beim erneuten Temperaturanstieg im DSC kein Signal detektiert werden. Das Röntgendiffraktogramm in **Abbildung 4-60** der ausgelagerten Probe zeigt praktisch ausschließlich Reflexe von monoklinem Hafniumdioxid jedoch keine, die auf eine Zersetzung des Siliciumoxycarbids zurückgeführt werden können. Insbesondere die fehlenden Reflexe des  $\beta$ -SiC beweisen die hohe Beständigkeit der Matrix im Hinblick auf Kristallisation und Zersetzung. Dieses ist zum einen mit dem geringen Massenverlust, aber auch mit dem fehlenden Signal im DSC korrelierbar. Lediglich bei  $30^\circ 2\theta$  zeigt sich ein intensitätsschwaches Signal, dass auf ursprünglich vorhandenes t-HfO<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Dass sich im XRD des SiHfOC nach der Hochtemperatur-Thermogravimetrie im Gegensatz

zu den keramischen Nanokompositen nach den Langzeitauslagerungen bei 1600 °C für 5 h praktisch kein tetragonales  $\text{HfO}_2$  wiederfindet, hängt damit zusammen, dass die Hafnium-Diffusion im  $\text{SiOC}$  bei 2000 °C stark erhöht ist und die Kristallite die kritische Partikelgröße von 4 nm – 10 nm überschreiten.

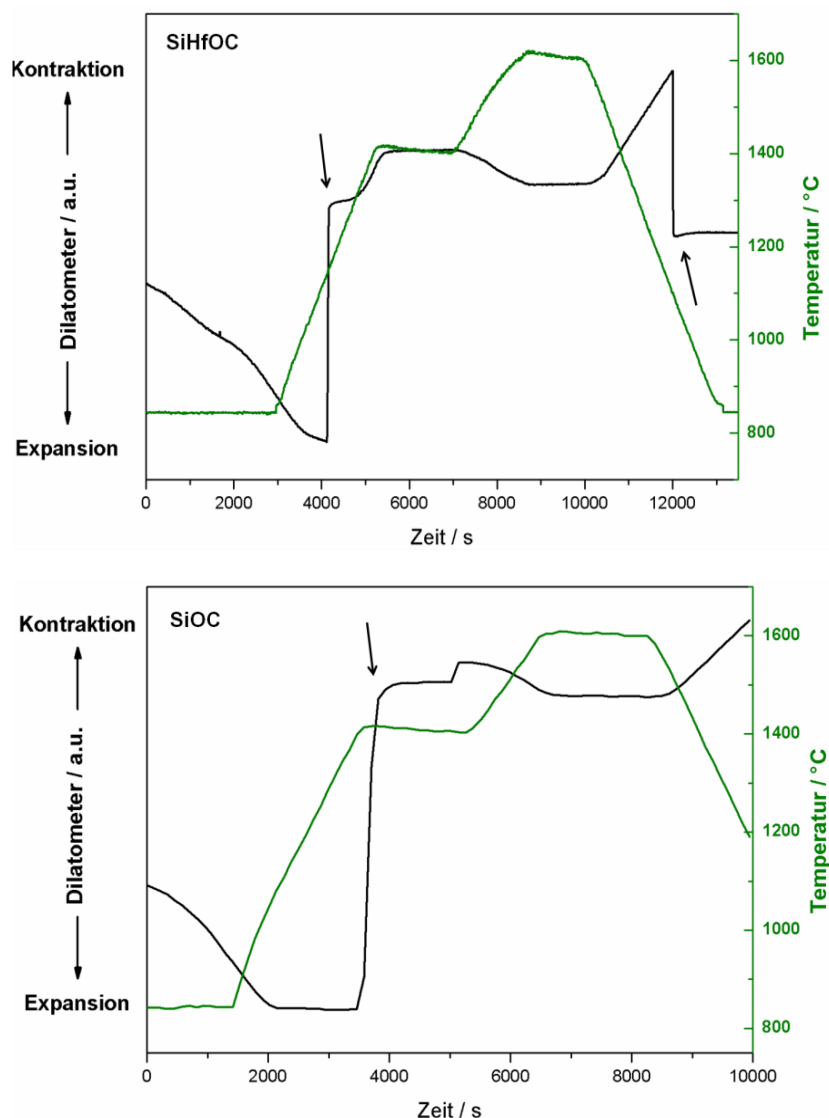


**Abbildung 4-60:** Das Röntgendiffraktogramm des  $\text{SiHfOC}$  (30HfOR\_PMS) nach der HT-Thermogravimetrie bei 2000 °C zeigt, dass sich fast ausschließlich m- $\text{HfO}_2$  gebildet hat. Lediglich bei 30° lässt sich ein Reflex geringer Intensität von t- $\text{HfO}_2$  beobachten (nicht indiziert). Die Bildung von  $\beta$ -SiC lässt sich im Röntgendiffraktogramm nicht analysieren.

### 4.2.3 Synthese von heißgepressten Siliciumoxycarbiden

Die Pyrolyse von Hf-modifizierten PMS unter Argon führt zu SiHfOC keramischen Nanokompositen, die allerdings von Mikrorissen und Kanälen durchzogen sind. In der unmittelbaren Nähe dieser Defekte kommt es durch Ausgasung kohlenstoffhaltiger Spezies zur Ausbildung von Silica-Domänen, in denen es zur Kornvergrößerung von  $\text{HfO}_2$  und Reaktion desselben zum Hafnon. Wie in **Kapitel 4.1.2** für Polysilazane gezeigt wurde, führt eine inhomogene Verteilung der Metalloxid-Phase in  $\text{SiCN} / \text{HfO}_2$  keramischen Nanokompositen zu einem Zersetzungsverhalten, dass eher dem reinen SiCN entspricht. Ein ähnlicher Effekt dürfte für die Siliciumoxycarbide gelten, weshalb eine möglichst homogene Verteilung der Metalloxid-Phase angestrebt wird. Zusätzlich können Makrorisse auftreten, sofern die Dicke der Probe einen kritischen Wert überschreitet. Die in dem drucklos pyrolysierten Material vorhandene Porosität führt zu einer Vergrößerung der Oberfläche und beeinflusst daher die Oxidations- oder Korrosionsbeständigkeit negativ. Bereits in den 70er Jahren wurde damit begonnen, Silica-Gläser druckassistent oberhalb der Glasübergangstemperatur zu verdichten [161, 162]. BREVAL et al. haben verschiedene Polysiloxane pyrolysiert und anschließend im Bereich von 1400 °C bis 1650 °C heißgepresst, um den Einfluss des freien Kohlenstoffgehalts und der Sintertemperatur auf die Mikro- und Nanostruktur zu untersuchen [163]. ESFEHANIAN et al. haben zur Herstellung von PMS abgeleitetem SiOC das Field-Assisted Sintering (FAST) verwendet [164]. Für das ebenfalls amorphe SiCN haben WAN et al. die Verdichtung während der Polymer-Keramik-Umwandlung durch die Messung der Porosität untersucht. Die Eliminierung von Poren erfolgt in Abhängigkeit von ihrer Größe nach zwei unterschiedlichen Mechanismen. Während für Poren mit kleinem Durchmesser von 10 nm bis 20 nm die Verdichtung auf Oberflächenreaktionen zurückzuführen ist, können größere Poren ausschließlich durch viskoses Fließen der Matrix eliminiert werden [165]. Da für die Siliciumoxycarbide ein ähnlicher Mechanismus vermutet werden kann, werden diese oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur druckassistent verdichtet. In **Abbildung 4-61** sind das Temperaturprogramm während des Heißpressens und die dazugehörige Verdichtungskurve gezeigt. Die eingezeichneten Pfeile zeigen an, wann das Material mit 30 MPa belastet oder wieder entlastet worden ist. Der Verlauf der Verdichtungskurve zeigt, dass bis zum Moment der Druckbeladung eine Expansion des Materials aufgrund dessen thermischer Ausdehnung gemessen wird. Mit der Druckapplikation kontrahiert sowohl das SiOC als auch das Hf-modifizierte Komposit deutlich. Bis zum Erreichen der ersten Haltezeit bei 1400 °C kontrahiert das Si(Hf)OC weiter, verdichtet sich aber bis zum Ende der ersten Stufe nicht weiter. Auch mit Erhöhung der Temperatur auf 1600 °C findet keine weitere Verdichtung statt. Stattdessen dehnt sich das Material bis zum Erreichen der zweiten Stufe weiter aus.

Während der gesamten Haltezeit bei 1600 °C bleibt das Volumen konstant und kontrahiert erst aufgrund dessen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen.



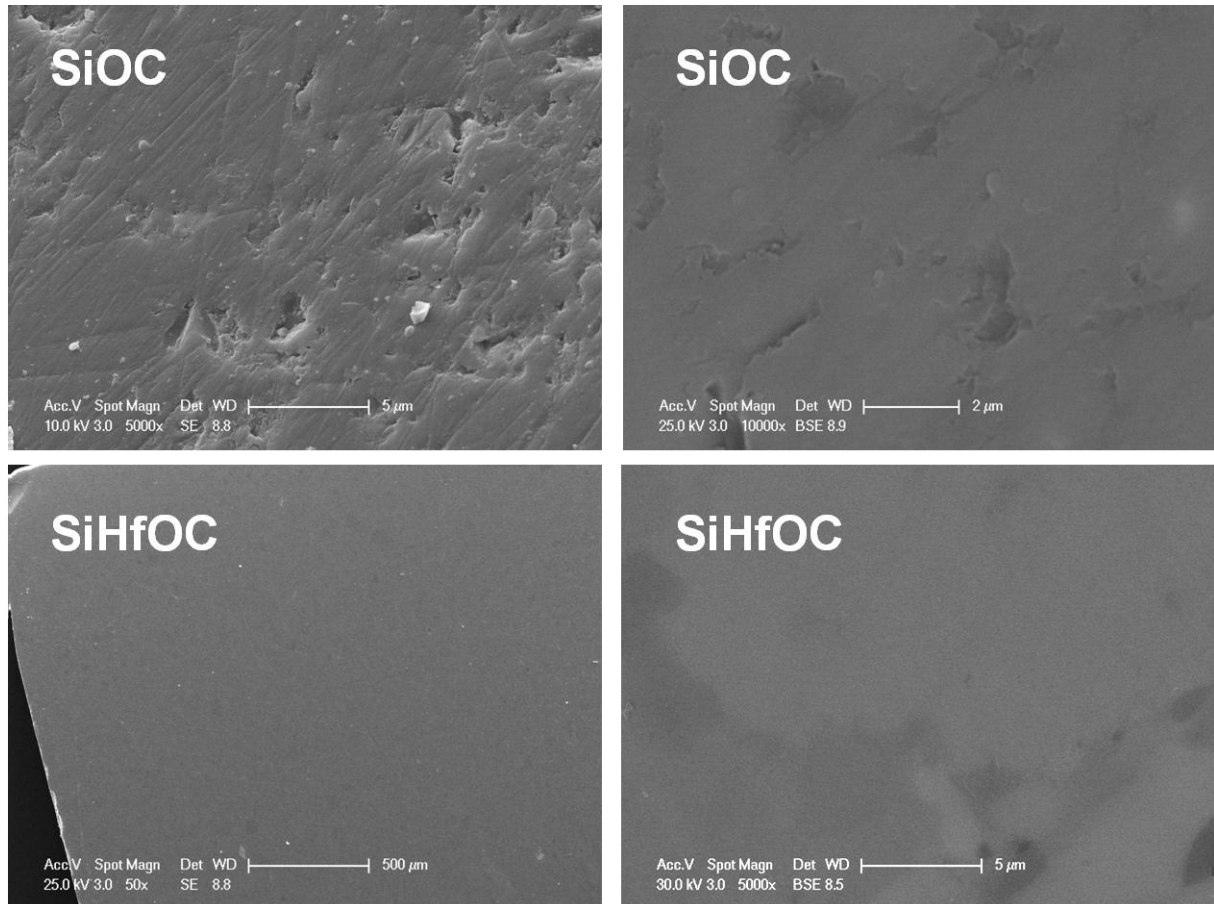
**Abbildung 4-61:** Sinterkurven für das HP-SiOC und HP-SiHfOC. Die Temperatur und die Verdichtungskurve sind in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Pfeile kennzeichnen einerseits den Beginn als auch das Ende der Druckbelastung.

Mit anderer Pressgeometrie durchgeführte Heißpressversuche, bei denen im Temperaturprogramm nur eine Haltezeit von 30 min bei 1400 °C oder 1600 °C eingebaut war, zeigen gemessene Sinterkurven, dass die Verdichtung bei 1400 °C, insbesondere für das nicht modifizierte Siliciumoxycarbid, nicht vollständig abgeschlossen ist<sup>4</sup>. Die von ESFEHANIAN et al. gemessene Härte und Biegefestigkeit zeigt außerdem nach dem Sintern bei 1600 °C ein Maximum, weshalb das pyrolysierte PMS in einem zweistufigen Temperaturprogramm bei 1600 °C gepresst worden ist. Die Sinterkurve zeigt, dass die

<sup>4</sup> Die Heißpressversuche mit einfacher Rampe wurden an der Slovak Academy of Science, Institute of Inorganic Chemistry in Bratislava durchgeführt.

Verdichtung des SiHfOC bei dieser Temperatur schneller erfolgt als die nicht-modifizierten Siliciumoxycarbide. Das ist auf die höhere Glasübergangstemperatur des SiOC zurückzuführen, wie in **Kapitel 4.2.4** beschrieben.

Der Massenverlust von HP-SiOC nach dem Sintern bei 1400 °C beträgt 4.7 % und steigt auf etwa 8 % an, wenn die Temperatur auf 1600 °C erhöht wird. Für das Hf-modifizierte Siliciumoxycarbid bleibt der Massenverlust unabhängig von der Temperatur bei circa 6.5 % konstant. Der im Vergleich zu den drucklos pyrolysierten Si(Hf)OC höhere Massenverlust ist auf die unterschiedliche Prozessierung zurückzuführen. Die Elementaranalyse von heißgepressten und drucklos pyrolysierten Proben zeigt jedoch, dass die chemische Zusammensetzung ähnlich ist, so dass der höhere Massenverlust nicht kritisch ist. Wird das Sintern der Siliciumoxycarbide nicht unter Argon, sondern unter CO durchgeführt, so kann der Massenverlust generell um etwa 2 % reduziert werden. Durch die Verwendung von CO wird nach dem Prinzip von Le Chatelier die Zersetzung der Matrix verringert. PLACHKÝ et al. untersuchte die thermische Zersetzung von SiAlOC, welches als Sinteradditiv für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in unterschiedlichen Atmosphären diente [95]. Die Oberfläche des Materials war nach dem Sintern in CO deutlich dichter, da die durch die Zersetzung bedingte Ausgasung von CO reduziert worden ist. In **Abbildung 4-62** ist die Mikrostruktur des HP-SiHfOC abgebildet. Im Gegensatz zu den drucklos pyrolysierten keramischen Nanokompositen sind die heißgepressten Materialien frei von Rissen oder anderen Defekten. Das SiHfOC weist keine geschlossene Porosität auf und ist auch vollkommen dicht. Das Rückstreubild zeigt lokale Kontrastunterschiede, die auf Dichteunterschiede der Matrix und die Verteilung des Hafniums zurückgeführt werden können. Im Unterschied zu den drucklos pyrolysierten Keramiken sind die Abgrenzungen allerdings deutlich diffuser und die Kontrastunterschiede deutlich geringer. Dieses entspricht einer deutlich homogenen Verteilung des Hafniums in der SiOC Matrix. Die Elektronenmikroskopie an heißgepresstem SiOC zeigt eine ähnliche Situation wie beim modifizierten Material. Kontrastunterschiede sind allerdings nicht festzustellen, was auf eine homogene Verdichtung der Matrix schließen lässt. Auch in diesem Fall sind keine geschlossenen Poren zu beobachten.



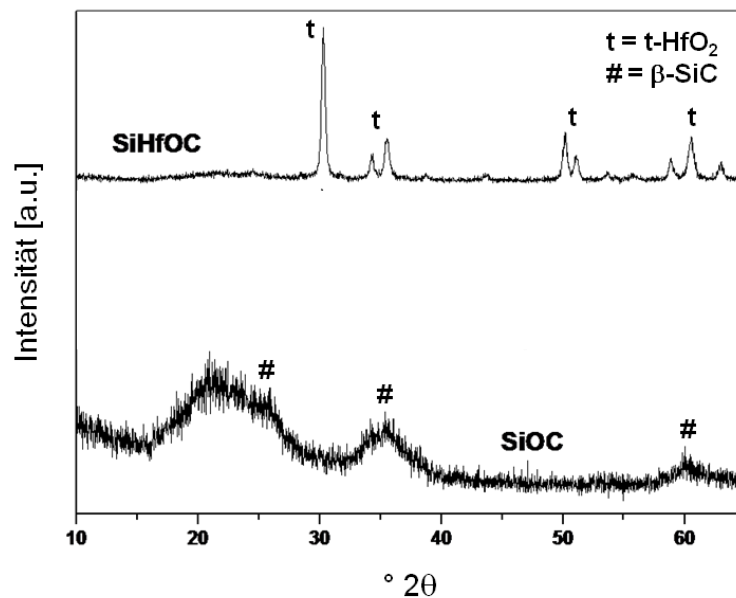
**Abbildung 4-62:** Rasterelektronenmikroskopie an heißgepressten SiOC (oben) und SiHfOC (unten). Das HP-SiHfOC zeigt im Querschnitt keine geschlossene Porosität und ist praktisch vollkommen dicht. Die rechte Abbildung zeigt ein Rückstreubild von HP-SiHfOC. Die lokale Kontrasterhöhung zeigt das Vorhandensein von Hafnium. Im Vergleich zu den drucklos pyrolysierten SiHfOC ist die Verteilung des Hafniums aber deutlich homogener. Das HP-SiOC ist ebenfalls kompakt und ist in der BSE-Abbildung (rechts oben) vollkommen homogen.

Die archimedische Dichtebestimmung an Proben definierter Geometrie ermöglicht die Berechnung der offenen Porosität. Die durch das Heißpressen dargestellten Siliciumoxycarbide besitzen eine Porosität  $\leq 0.2 \%$  wie in **Tabelle 4-13** gezeigt.

**Tabelle 4-13:** Geometrische und archimedische Dichte und die daraus berechneten Porositätswerte für SiOC und SiHfOC.

Material	$\rho_{\text{geo}} [\text{g/cm}^3]$	$\rho_{\text{arch}} [\text{g/cm}^3]$	$P_{\text{op}} [\text{vol}\%]$
SiOC	2,29	2,31	0,2
SiHfOC	2,63	2,65	< 0,1

Unabhängig von der Modifizierung lassen sich die Siliciumoxycarbide ähnlich gut verdichten. In **Abbildung 4-63** sind die Röntgendiffraktogramme der heißgepressten Materialien gezeigt. Im Fall des Siliciumoxycarbid zeigt sich hauptsächlich ein amorpher Untergrund, lediglich sehr breite Reflexe von  $\beta$ -SiC sind im Diffraktogramm zu detektieren. Der Anteil an amorpher Phase kann mit Hilfe von MAUD auf etwa 93 % abgeschätzt werden. Das Hf-modifizierte SiOC hingegen zeigt nach dem Heißpressen bei 1600 °C ausschließlich Reflexe von tetragonalem Hafniumdioxid. Die Bildung von  $\beta$ -SiC wird wie schon bei den drucklos ausgelagerten SiHfOC nicht festgestellt. Dieses erfolgt nach dem Mechanismus, der bereits bei den drucklos ausgelagerten Proben diskutiert worden ist. Im Gegensatz dazu wird allerdings kein Hafnon detektiert. Die genaue Ursache ist unklar, aber anscheinend ist die Präsenz der Kanäle und Poren, die eine Ausgasung von kohlenstoffhaltigen Spezies und eine Ausbildung von  $\text{SiO}_2$  angereicherten Bereichen ermöglichen eine Voraussetzung für die Bildung des Silicats. Die Verarmung an Kohlenstoff ist daher in diesem Umfang bei den heißgepressten Materialien nicht möglich, weshalb bei der kurzfristigen Auslagerung bei 1600 °C keine Hafnon-Bildung auftritt. Eine andere Ursache mag die nur kurze Auslagerungszeit von 30 Minuten sein. Die Geschwindigkeit von Festkörperreaktionen ist aufgrund der hohen Aktivierungsenergien und Diffusionswege im Allgemeinen sehr niedrig.



**Abbildung 4-63:** Röntgendiffraktogramme heißgepresster Siliciumoxycarbide. Im Falle des nicht modifizierten SiOC finden sich breite Reflexe von Siliciumcarbid, während sich ausschließlich Reflexe für  $t\text{-HfO}_2$  im Falle des SiHfOC finden lassen.

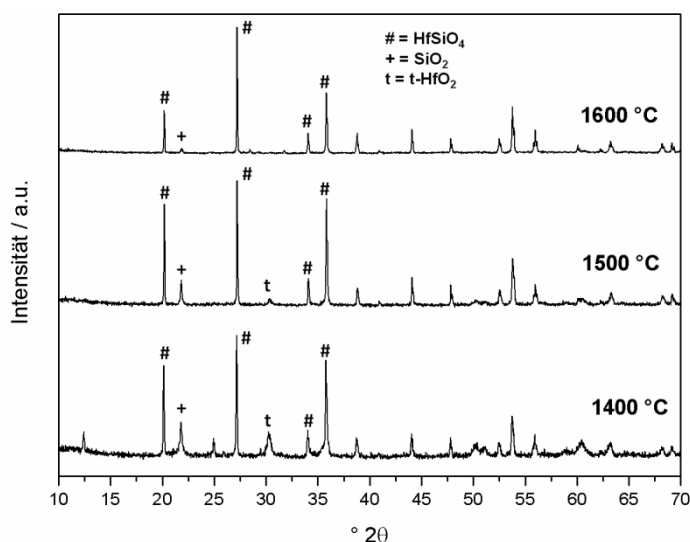
Ähnlich wie zuvor bei den drucklos ausgelagerten Siliciumoxycarbiden zeigt sich nach der Hochtemperaturauslagerung unter Argon derselbe Trend bezüglich des Massenverlusts. Nach der Langzeitauslagerung von 5 h bei 1500 °C ergibt sich für das HP-SiOC ein

Massenverlust von etwa 34 %, während dieser für das HP-SiHfOC lediglich 3 % beträgt. Nach Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1600 °C steigt für HP-SiOC der Massenverlust auf 51 %, während dieser für das Hf-modifizierte Pendant mit 18 % deutlich geringer ausfällt. Zusätzlich ist das nicht modifizierte Siliciumoxycarbide bei diesen hohen Temperaturen nicht formstabil und zerfällt, während das SiHfOC in seiner Form erhalten bleibt (**Tabelle 4-14**).

**Tabelle 4-14:** Massenänderung heißgepresster Siliciumoxycarbide nach Auslagerung für 5 h bei 1500 °C und 1600 °C. Gemessen wurde außerdem noch die prozentuale Änderung der Probendicke und –breite. Die 100 % Änderung für das HP-SiOC bedeutet fehlende Formstabilität der Keramik.

	HP-SiOC			HP-SiHfOC		
Temperatur	$\Delta m$ / %	$\Delta h$ / %	$\Delta L$ / %	$\Delta m$ / %	$\Delta h$ / %	$\Delta L$ / %
1500 °C	33.77	-2.48	-19.47	3.14	-1.09	-0.34
1600 °C	51.2	-100	-100	17.94	-9.55	-3.99

Nach den Langzeitauslagerungen zeigt sich allerdings noch ein anderes Phänomen. So ist danach die Unterseite, die in Kontakt mit einer SiC Auflage stand, deutlich heller als die Oberseite. Reflexionsmessungen haben gezeigt, dass es sich dabei um monoklines  $\text{HfO}_2$  auf der Unterseite (**Abbildung 4-65**) handelt, während sich auf der Oberseite (**Abbildung 4-64**) Hafnion gebildet hat.

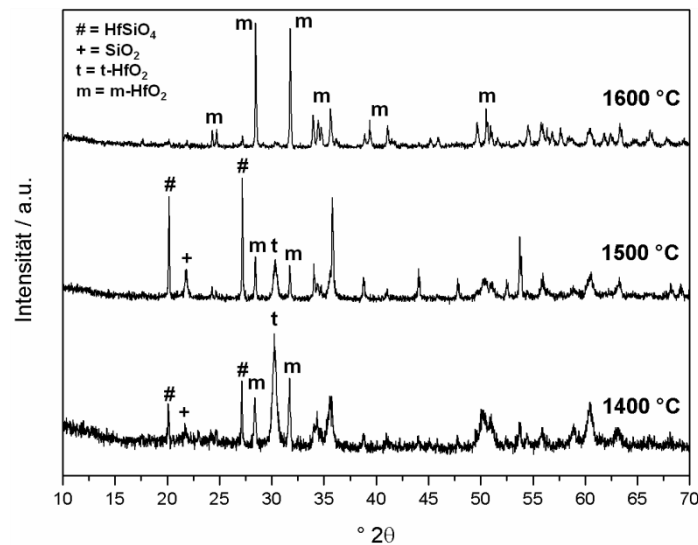


**Abbildung 4-64:** Röntgendiffraktogramme der Oberseite heißgepresster, Hf-modifizierter Siliciumoxycarbide nach 5 h Auslagerung unter Argon für verschiedene Temperaturen.

Auf der Oberseite des Materials befindet sich nach der Auslagerung bei 1400 °C neben gebildeten Hafnion auch Cristobalit und tetragonales Hafniumdioxid. Mit kontinuierlicher Erhöhung der Auslagerungstemperatur verschwinden sowohl  $\text{SiO}_2$  als auch  $\text{t-HfO}_2$  unter



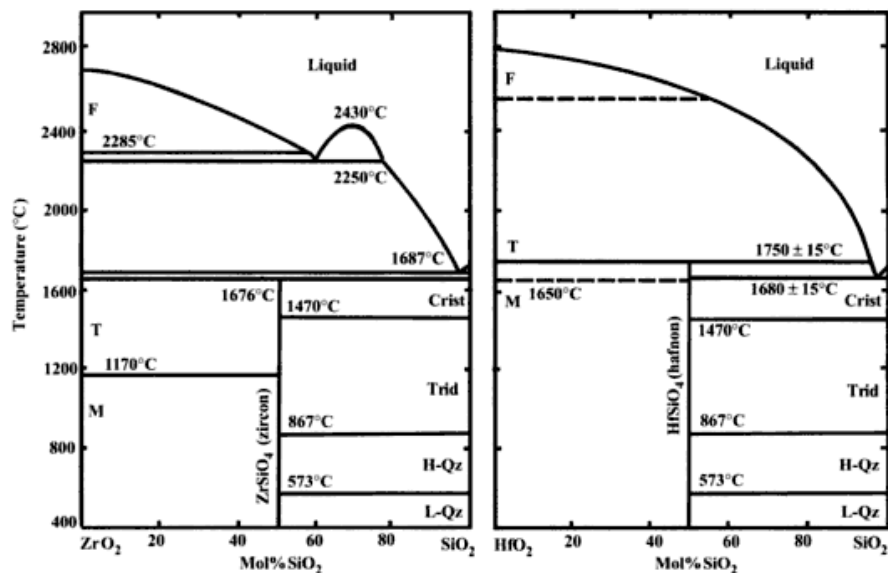
Bildung des Silicats. Auf der Unterseite des Materials bildet sich bis zunächst 1500 °C bei niedrigeren Temperaturen ebenfalls das Hafnon. Bei 1600 °C ist es aber nicht mehr im Röntgendiffraktogramm zu detektieren. Eine Zersetzung des Hafnon tritt laut Phasendiagramm bei dieser Temperatur nicht ein (**Abbildung 4-66**), vielmehr schmilzt Hafnon (im Gegensatz zu Zirkon) inkongruent bei etwa 1750 °C  $\pm$  15 °C. Auf der anderen Seite ist nach der Auslagerung bei 1400 °C die Präsenz von t-HfO<sub>2</sub> als Hauptkomponente nachzuweisen. Allerdings sind auch schon deutlich Anteile der monoklinen Modifikation zu erkennen, die mit Erhöhung der Temperatur immer weiter zu Ungunsten der tetragonalen Phase zunimmt. Bei 1600 °C wird ausschließlich m-HfO<sub>2</sub> gefunden werden.



**Abbildung 4-65:** Röntgendiffraktogramme der Unterseite heißgepresster, Hf-modifizierter Siliciumoxycarbide nach 5 h Auslagerung unter Argon für verschiedene Temperaturen.

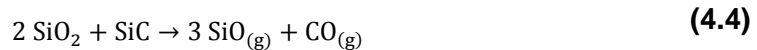
Der Grund für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten ist noch unklar. Bisher wird angenommen, dass an der Oberfläche, die in direktem Kontakt mit der Atmosphäre steht, Zersetzung unter Ausgasung kohlenstoffhaltiger Spezies auftritt. Die Kohlenstoffverarmung führt zur Anreicherung von amorphen SiO<sub>2</sub> Domänen, und das Hafniumdioxid reagiert mit diesen zu Hafnon. Bereits bei den drucklos ausgelagerten SiHfOC keramischen Nanokompositen wurde festgestellt, dass die Präsenz von freiem Kohlenstoff die Festkörperreaktion zur Bildung des Silicats inhibiert. Dieser Effekt wurde zudem bereits bei der Darstellung von Zirkon aus den entsprechenden Oxiden festgestellt [166]. VEYTIZOU et al. formulierten ein allgemeines „Core-Shell-Modell“ und zeigten, dass die interstitielle Diffusion von Silicium in ZrO<sub>2</sub> den kinetisch limitierenden Faktor darstellt [167]. Vermutlich wirkt freier Kohlenstoff somit als Diffusionsbarriere für Silicium, weshalb die Bildung des Silicats nach der Auslagerung bei 1600 °C ausschließlich an der Oberfläche zu beobachten ist, die in direktem Kontakt zur Atmosphäre gestanden hat.

Im Vergleich dazu ist die Unterseite relativ an Kohlenstoff angereichert, da eine Ausgasung kohlenstoffhaltiger Spezies nicht erfolgen kann und die Bildung des Hafnon inhibiert wird. Stattdessen kommt es bei Temperaturen oberhalb von 1400 °C zum Kristallwachstum von Hafniumdioxid. Die Bildung des monoklinen Hafniumdioxids steht im direkten Zusammenhang mit dem Wachstum der  $\text{HfO}_2$  Partikel, die kritische Größe überschreiten. USHAKOV et al. untersuchten das Kristallisationsverhalten von  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  basierenden Systemen. Sowohl die theoretische Kalkulation als auch die experimentell auf Röntgenbeugung und Kalorimetrie basierenden Messungen zeigen, dass in einem binären System aus  $\alpha\text{-HfO}_2$  und  $\alpha\text{-SiO}_2$  die Kristallisationstemperatur von  $\text{HfO}_2$  ansteigt. Zusätzlich ist im Falle einer Kristallisation nur bei hohen Gehalten von  $\text{SiO}_2$  (etwa 70 %) die tetragonale Modifikation stabilisiert, während bei geringem  $\text{SiO}_2$  Gehalt (etwa 30 %) die Umwandlung in die monokline Modifikation erfolgt [168].

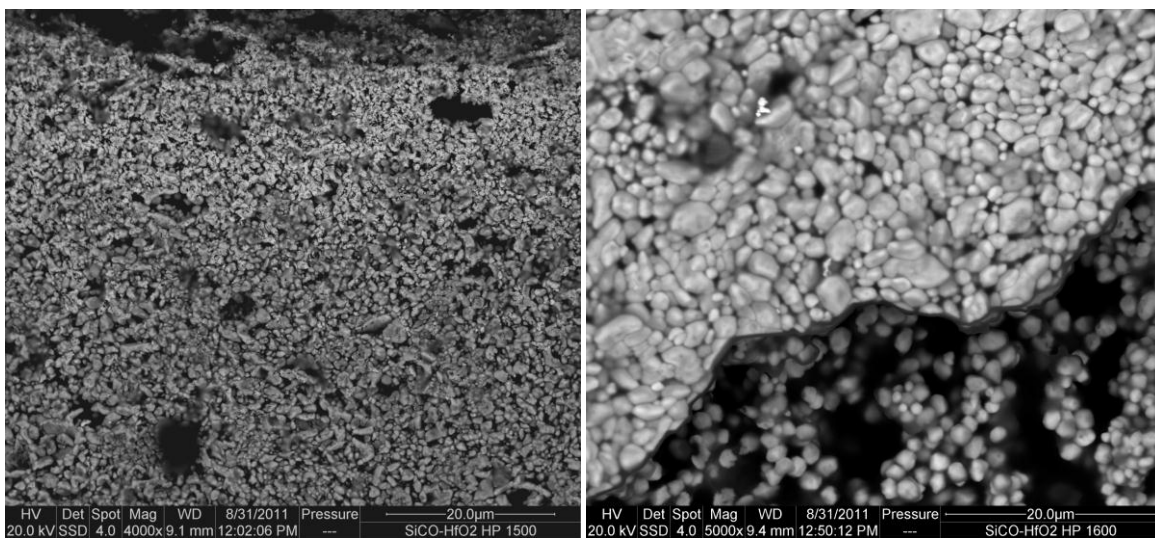


**Abbildung 4-66:** Phasendiagramm des binären Systems  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  (links) und  $\text{SiO}_2 - \text{HfO}_2$  (rechts). Hafnon schmilzt inkongruent in die Schmelze bei  $1750 \pm 15^\circ\text{C}$  über, während das Zr-Analogon sich vorher zu  $t\text{-ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  zersetzt [169].

Demzufolge hängt die kritische Partikelgröße auch davon ab, ob das  $\text{HfO}_2$  in einer Matrix mit ausreichend hohem  $\text{SiO}_2$  Gehalt eingebettet ist. Eine Umwandlung in die monokline Modifikation ist mit einer Volumenexpansion verbunden, welcher die Matrix entgegenwirkt. Da es sich um einen oberflächennahen Prozess handelt, ist der stabilisierende Effekt der Matrix nicht mehr gegeben und die Phasenumwandlung von tetragonal zu monoklin wird nicht mehr inhibiert. Unter Umständen führt auch der Kontakt des auszulagernden Materials mit dem Kohlenstoffsubstrat zu einer carbothermischen Reduktion des  $\alpha\text{-SiO}_2$  im  $\text{SiHfOC}$  an der Oberfläche. Bei Verwendung eines Siliciumcarbid-Substrates kann zusätzlich die Ausgasung von  $\text{SiO}$  und Kohlenstoffmonoxid erfolgen:



Beide Reaktionen führen zu einer lokalen Verringerung der Konzentration an  $\text{SiO}_2$  und begünstigen das Kristallwachstum und die Phasenumwandlung. Das reine Siliciumoxycarbid zeigt kein solches Verhalten wie sein Hf-modifiziertes Analogon. XRD-Aufnahmen zeigen, dass das SiOC hinsichtlich dessen Phasenzusammensetzung von Ober- und Unterseite vollkommen identisch. Mit Erhöhung der Auslagerungstemperatur kristallisiert zunehmend  $\beta$ -SiC aus. In **Abbildung 4-67** sind zwei Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Oberfläche gezeigt.

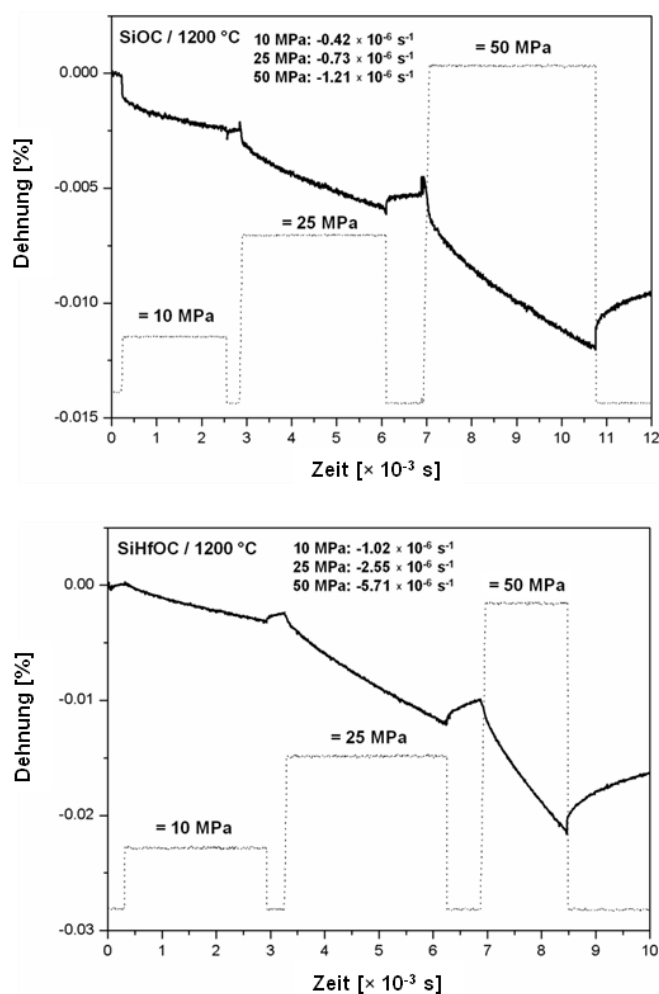


**Abbildung 4-67:** Rasterelektronenmikroskopie an HP-SiHfOC nach fünfstündiger Auslagerung bei 1500 °C (links) und 1600 °C (rechts) der Unterseite. Mit Erhöhung der Auslagerungstemperatur steigt auch die Partikelgröße der Hf-enthaltenden Phase.

Mit Erhöhung der Auslagerungstemperatur nimmt auch die Größe der Partikel zu. Eine eindeutige Zuordnung, ob es sich hierbei um Hafniumdioxid oder das Silicat handelt ist nicht möglich. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass lediglich feststeht, dass zum Einen das Hafnon über eine Festkörperreaktion gebildet wird, was mit einer Verringerung der Reflexe für  $t\text{-HfO}_2$  und Cristobalit einhergeht. Zum Anderen ist die Präsenz von  $m\text{-HfO}_2$  darauf zurückzuführen, dass die kritische Partikelgröße überschritten wird und somit eine Stabilisierung nicht mehr möglich ist. Zusätzlich fehlt an der Oberfläche der stabilisierende Effekt der amorphen SiOC Matrix.

#### 4.2.4 Kriechverhalten von SiHfOC-Keramiken

Die chemische Modifizierung des Polysiloxans mit einem Alkoxid führt nach weiterer Pyrolyse zu keramischen Nanokompositen, deren Kriechverhalten untersucht werden soll. Das Übergangsmetall wird hierbei direkt in das amorphe SiOC eingebaut, zusätzlich bildet sich nanopartikuläres Hafniumdioxid aus. Unter Kriechen wird im Allgemeinen die zeitabhängige, plastische Verformung eines Werkstoffes unter Last verstanden [170]. Die Kriechexperimente wurden bei 1100 °C, 1200 °C und 1250 °C mit drei verschiedenen Lasten (10 MPa, 25 MPa und 50 MPa) durchgeführt. In **Abbildung 4-68** sind die Kriechkurven für die drei verschiedenen Lasten für Siliciumoxycarbid bei 1200 °C gezeigt. Zusätzlich werden die experimentell bestimmten Kriechraten für die einzelnen Belastungen gezeigt. Der Verlauf der Kriechkurve kann in drei verschiedene Stadien eingeteilt werden: Zu Beginn der Belastung kommt es zu einer sofortigen Dehnung, welche sich aus einem elastischen und plastischen Anteil zusammensetzt.



**Abbildung 4-68:** Kriechkurven von SiOC (oben) und SiHfOC (unten) für verschiedene Lasten. Aus der Steigung im linearen Abschnitt während des sekundären Kriechens können die Kriechraten bestimmt werden.

Direkt im Anschluss an dieser unmittelbaren Verformung nimmt die Dehnung noch weiter zu, wobei jedoch die Steigung der Kriechkurve und somit die Kriechrate stetig abnimmt. Dieser Bereich der Kurve wird als Übergangskriechen oder primäres Kriechen bezeichnet [170]. Das darauf folgende Stadium wird als stationäres oder sekundäres Kriechen bezeichnet und ist durch eine nahezu lineare Verformungsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Das dritte Stadium ist in diesem Fall die elastische Rückverformung des Siliciumoxycarbids, sobald die Belastung aufgehoben wird. Die Kriecherholung wird zu einem späteren Zeitpunkt noch detailliert diskutiert. In **Tabelle 4-15** sind die Kriechraten in Abhängigkeit der Belastung und Temperatur dargestellt. Bei 1100 °C liegen die Kriechraten von Siliciumoxycarbid in einer ähnlichen Größenordnung wie die des Hf-modifizierten Materials. Wird die Temperatur jedoch auf mehr als 1200 °C erhöht, so zeigt sich, dass die Kriechraten für SiHfOC im deutlich größeren Umfang zunehmen als es für das nicht modifizierte System der Fall ist. Die unterschiedliche Entwicklung der Kriechraten mit der Temperatur zeigt, dass die Aktivierungsenergie für den Kriechprozess durch die chemische Variation des SiOC verändert wird.

**Tabelle 4-15:** Die Kriechraten in  $s^{-1}$  in Abhängigkeit der gewählten Belastung für verschiedene Temperaturen

	Kriechrate [ $\times 10^6 s^{-1}$ ]					
	SiOC			SiHfOC		
	10 MPa	25 MPa	50 MPa	10 MPa	25 MPa	50 MPa
1100 °C	0.08	0.21	0.34	0.07	0.31	0.46
1200 °C	0.42	0.73	1.21	1.02	2.55	5.71
1250 °C	0.97	2.38	5.02	5.38	13.61	-
1300 °C	-	-	-	21.1	-	-
1400 °C	-	-	-	24.7	331	1300

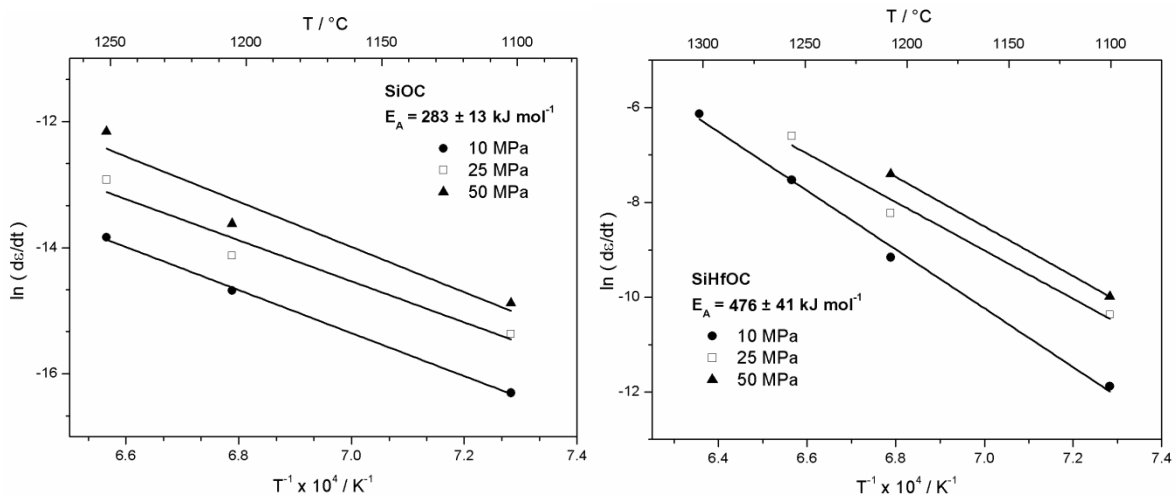
Gemäß der NORTON **Gleichung (4.5)** steht die Kriechrate  $\dot{\epsilon}$  in einem direkten Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie Q:

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n \exp\left\{-\frac{Q}{RT}\right\} \quad (4.5)$$

Dabei stellt die Variable n den Spannungsexponenten und  $\sigma$  die aufgebrachte Last dar, wohingegen B eine Konstante ist. Wird die Gleichung logarithmiert, kann eine lineare Abhängigkeit der zuvor genannten beiden Größen erkannt werden.

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln B\sigma^n - \frac{Q}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.6)$$

Die Auftragung nach ARRHENIUS in **Abbildung 4-69** erlaubt die Abschätzung der Aktivierungsenergie  $Q$  aus der Steigung der resultierenden Gerade. Es zeigt sich, dass die effektive Aktivierungsenergie für das reine SiOC 283 kJ/mol beträgt. HARSHE hat in einem analogen Verfahren einen Wert von 296 kJ/mol bestimmt [55]. Der für das SiHfOC ermittelte Wert der Aktivierungsenergie beträgt 476 kJ/mol und liegt damit deutlich höher. Ein ähnlicher Trend wurde bereits für SiAlOC Keramiken beobachtet. Stark von der Temperatur abhängige Kriechraten sind demzufolge immer an eine hohe Aktivierungsenergie gekoppelt.



**Abbildung 4-69:** Auftragung nach Arrhenius für SiOC und SiHfOC für verschiedene Lasten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Gemäß **Gleichung (4.6)** kann der Spannungsexponent aus der NORTON Gleichung bestimmt werden, indem der Logarithmus der Spannung gegen die Kriechrate aufgetragen wird. Wie in **Tabelle 4-16** gezeigt, ist der Spannungsexponent unabhängig von der Temperatur und des betrachteten Systems ungefähr gleich eins, was bedeutet, dass der Hauptkriechmechanismus viskoses Fließen darstellt, wie es für amorphe Gläser im Allgemeinen beobachtet werden kann [171, 172]. Untersuchungen der Viskosität von Oxynitriden der Seltenerdmetalle, die üblicherweise als Sinteradditiv bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Verwendung finden, zeigen, dass der Stressexponent unabhängig vom Stickstoffgehalt und Kation ungefähr gleich eins ist [173, 174].

**Tabelle 4-16:** Spannungsexponenten für SiOC und SiHfOC bei verschiedenen Temperaturen. Die Exponenten aus der NORTON-Gleichung sind ungefähr eins, was viskoses Fließen bedeutet.

	SiOC	SiHfOC
1100 °C	0.89±0.09	1.20±0.31
1200 °C	0.64±0.07	1.07±0.06
1250 °C	1.04±0.03	0.69±0.34

Wie schon HAMPSHIRE et al. feststellte, ist die Viskosität aber stark abhängig vom Stickstoffgehalt und auch das Kation beeinflusst diese – wenn auch im geringeren Maße [175, 176]. Ursächlich dafür sind zum einem die kationische Feldstärke ( $Z/r^2$ ) und damit die Größe des Kations. Diese beeinflusst nach STOKES-EINSTEIN indirekt die Diffusivität des Kations.

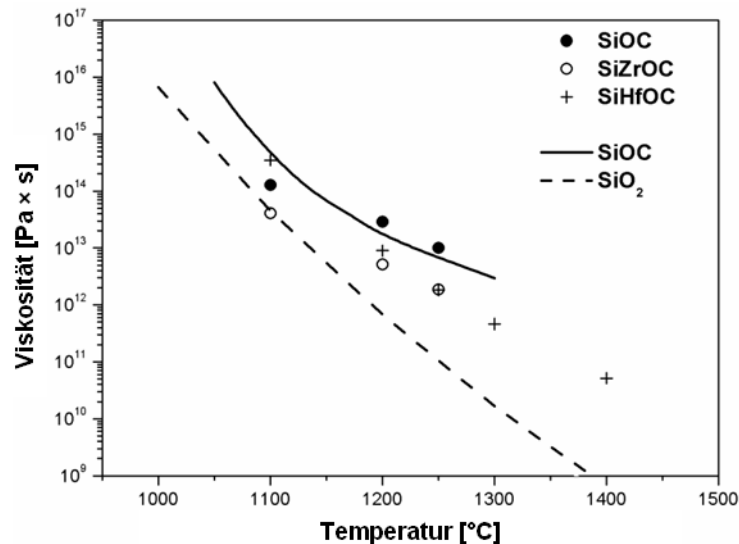
Die Viskosität von SiOC basierenden Keramiken kann aus der Kriechrate bei gegebener Belastung berechnet werden [56]. Die **Gleichung (4.7)** impliziert, dass sich das Material wie eine Newtonsche Flüssigkeit verhält. Tatsächlich haben AN et al. ein solches Verhalten für SiCN Keramiken experimentell belegt [53].

$$\eta = \frac{\sigma}{2(1 + \nu)\dot{\epsilon}} \quad (4.7)$$

Ein weiterer Parameter in dieser Gleichung ist die Poissonzahl  $\nu$ , die von MOYSAN et al. zu 0.11 bestimmt worden ist, und somit niedriger ist als für amorphes Silica (0.17) [98]. Da die Kriechraten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt worden sind, kann auch die Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Diese wird im einfachsten Fall durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben [177]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{-\frac{E_{a,v}}{RT}\right\} \quad (4.8)$$

In **Abbildung 4-70** ist die Viskosität von Siliciumoxycarbid in Abhängigkeit der Temperatur logarithmisch aufgetragen. Zusätzlich werden diese mit denen von SiHfOC verglichen. URBAIN und HETHERINGTON haben die Viskosität von amorphem  $\text{SiO}_2$  gemessen, dessen Daten in das Diagramm integriert sind [178].



**Abbildung 4-70:** Die Viskosität von SiOC und SiHfOC in Abhängigkeit von der Temperatur.

Da die Druckkriechversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden sind, kann aus den berechneten Viskositätsdaten die ungefähre Glasübergangstemperatur  $T_g$  ermittelt werden. Am Glasübergang sinkt die Viskosität laut [55] auf einen Wert von etwa  $10^{12} - 10^{12.6} \text{ Pa} \times \text{s}$ . Durch die Modifikation des Siliciumoxycarbides mittels Hafniumalkoxid wird die Glasübergangstemperatur um etwa  $100^\circ\text{C}$  reduziert. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits für SiAlOC Keramiken beobachtet [84]. In diesem Fall war der freie Kohlenstoffgehalt in den nicht modifizierten Proben deutlich niedriger und steht in direktem Zusammenhang mit dem Viskositätsverhalten, wie später noch ausführlich diskutiert wird. Generell ist anerkannt, dass durch die Erhöhung des Anteils an freiem Kohlenstoff die Kriechbeständigkeit maßgeblich erhöht wird. Da der Spannungsexponent ungefähr gleich eins gesetzt werden kann, kann **Gleichung (4.6)** weiter vereinfacht werden.

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln B\sigma - \frac{Q}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.9)$$

Nach Substitution der Kriechrate unter Verwendung von **Gleichung (4.7)** und Umstellen der Gleichung nach der Glasübergangstemperatur  $T_g$  kann diese bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass die Viskosität  $10^{12.6} \text{ Pa} \times \text{s}$  (= 29.01 nach Logarithmieren) am Glasübergang beträgt:

$$T_g = \frac{1}{\frac{29.01 R}{Q} + \frac{R \ln B}{Q}} \quad (4.10)$$

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4-17** festgehalten. Eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur kann mit der Modifizierung nicht beobachtet werden, obwohl bekannt



ist, dass mit Erhöhung der Koordinationszahl eines beteiligten Netzwerkbildners auch die Glasübergangstemperatur ansteigt [179-181]. Hafnium weist in der Regel eine Koordinationszahl  $Z$  auf, die höher ist als die des Siliciums (so ist Hafnium in seinen kristallinen Modifikationen mindestens 7-fach von Sauerstoff koordiniert). Diese Argumentation ist im Fall des SiHfOC allerdings nicht zutreffend, da das Hafnium nur noch zu geringen Anteilen im amorphen Netzwerk verteilt ist.

**Tabelle 4-17:** Glasübergangstemperaturen  $T_g$  berechnet gemäß **Gleichung (4.10)**. Die Berechnung unter Annahme, dass die Viskosität am Glasübergang  $10^{12}$  Pa  $\times$  s bzw.  $10^{12.6}$  Pa  $\times$  s beträgt.

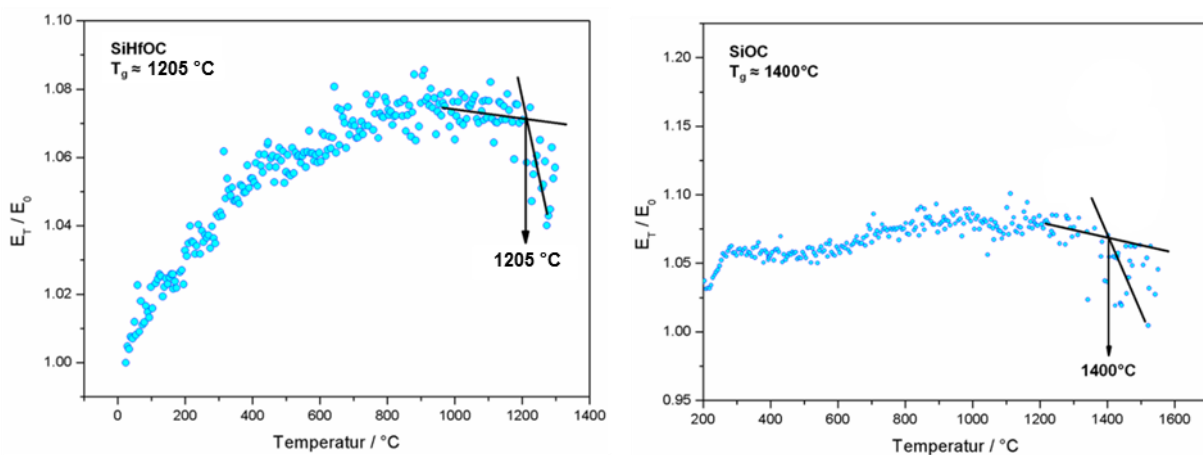
	$T_g / ^\circ\text{C}$ ( $10^{12}$ Pa $\times$ s)	$T_g / ^\circ\text{C}$ ( $10^{12.6}$ Pa $\times$ s)	$T_g / ^\circ\text{C}$ (Impulserregung)
SiHfOC	1248	1194	1205
SiOC	1380	1277	1400

Wie bereits zuvor für drucklos ausgelagertes Siliciumoxycarbid beobachtet, nimmt der Kohlenstoffgehalt durch die Modifikation des Polysiloxans mit dem Hafniumdioxid-Precursor deutlich ab. Die Berechnung der molaren Verhältnisse einzelner idealisierter Komponenten ist ebenfalls bereits zuvor erörtert worden [120]. Wie aus **Tabelle 4-18** ebenso entnommen werden kann, nimmt der Anteil an amorphem Siliciumdioxid zu und der Anteil an Siliciumcarbid ab. Die Berechnung der Phasenanteile beruht auf der Grundlage, dass eine vollständige Phasenseparation stattgefunden hat.

**Tabelle 4-18:** Chemische Zusammensetzung der heißgepressten Siliciumoxycarbide.

Material	Si [wt%]	O [wt%]	C [wt%]	Hf [wt%]	chemische Formel
HP-SiOC	46.25	41.9	12.99	-	$\text{Si}_1\text{O}_{1.6}\text{C}_{0.65}$
HP-SiHfOC	38.70	39.0	6.95	14.7	$\text{Si}_1\text{O}_{1.77}\text{C}_{0.42}\text{Hf}_{0.06}$
Material	SiC [mol-%]	SiO <sub>2</sub> [mol-%]	C <sub>frei</sub> [mol-%]	MO <sub>2</sub> [mol-%]	
HP-SiOC	14.1	54.8	31.1	-	
HP-SiHfOC	13.4	63.2	18.7	4.6	

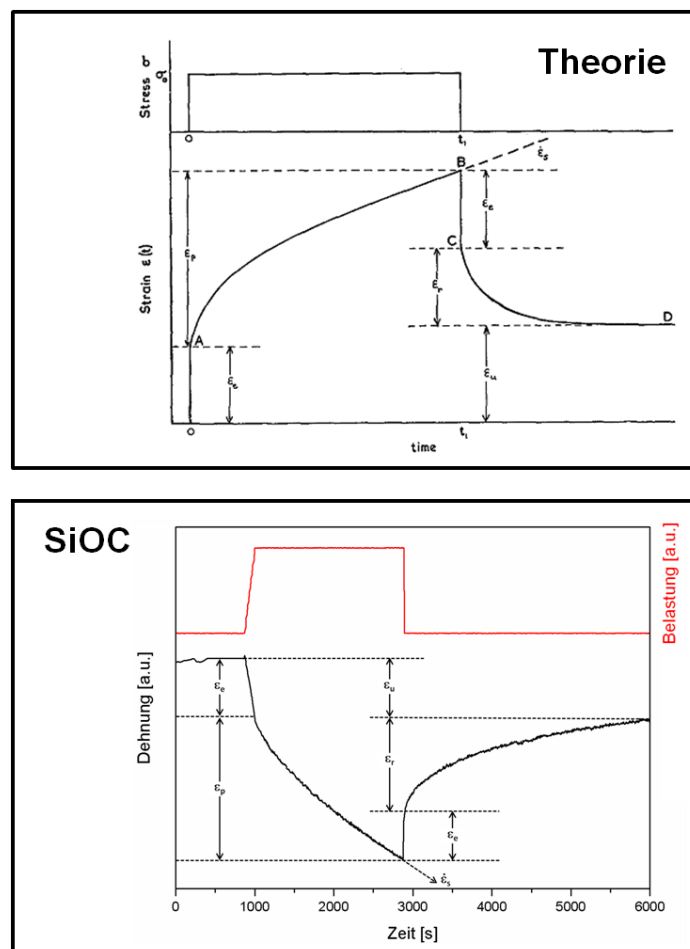
Als alternative Methode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde die Impulserregungsmethode verwendet. Es zeigt sich, dass die absoluten Werte des E-Moduls in etwa gleich bleiben (ca. 85 GPa), unabhängig davon, ob Siliciumoxycarbid oder das modifizierte SiHfOC vermessen worden ist. Das E-Modul von dichtem SiOC nach der Pyrolyse bei 1100 °C wurde von MARTINEZ-CRESPIERA et al. über Nanoindentation zu 66 GPa bestimmt [182]. Weitere aus der Literatur bekannte Werte liegen zwischen 50 und 90 GPa [44, 183-185] und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. ROUXEL et al. untersuchten die Entwicklung des Elastizitätsmoduls für drucklos pyrolysierte SiOC und SiCN Keramiken in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die gemessene Kurve für SiOC als auch für amorphes Siliciumdioxid im Wesentlichen in zwei Bereiche einteilen lässt. Zunächst steigt die Kurve langsam monoton an, während sich die Steigung der Kurve bei Erreichen der Glasübergangstemperatur deutlich erhöht. Dieses wurde auf einen Verdichtungseffekt durch viskoses Fließen zurückgeführt, welcher dazu führt, dass der Elastizitätsmodul nach dem Abkühlen der Proben deutlich höher ist als zuvor [61]. Im Gegensatz dazu nimmt das Elastizitätsmodul für heißgepresstes SiOC deutlich bei Überschreiten der Übergangstemperatur ab (**Abbildung 4-71**). Diese Entwicklung ist dadurch erklärt, dass die Keramiken beinahe vollkommen dicht sind und keine Porosität aufweisen. Die monotone Zunahme der Werte bis zum Erreichen des zweiten Bereichs ist auf die Volumenausdehnung und somit den veränderten Dimensionen der gemessenen Probe geschuldet. Der Schnittpunkt der in der Nähe des Glasübergangs angelegten Regressionsgeraden zeigt eben jenen an. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den Ergebnissen aus den Kriechversuchen überein.



**Abbildung 4-71:** Elastizitätsmodul von SiOC und SiHfOC als Funktion der Temperatur. Die durch diese Methode bestimmte Glasübergangstemperatur für SiHfOC beträgt in etwa 1220 °C während die des SiOC bei 1400 °C liegt.

Wird das Material nach Durchführung der Kriechversuche entlastet und die Kriecherholung abgewartet, kann der thermische Ausdehnungskoeffizient bei kontrollierter Abkühlung in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Für reines Siliciumoxycarbid wurde ein Koeffizient von  $2.51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  im Temperaturbereich von  $1200^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$  ermittelt. Dieser Wert stimmt mit einem bereits publizierten Wert von  $3.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gut überein [58]. Im Gegensatz dazu ist der berechnete thermische Ausdehnungskoeffizient von Hafnium modifizierten keramischen Nanokompositen mit einem Wert von  $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  signifikant höher.

Der Grad der Kriecherholung ist in vielen industriellen Prozessen von Bedeutung. So treten zum Beispiel bei industriell genutzten Filtern mit der Zeit Druckspannungen auf, die mit der Zeit aufgrund von Kriechprozessen dessen Durchlässigkeit verringern. Diese kann wiederhergestellt werden, wenn der laufende Prozess für eine bestimmte Zeitspanne unterbrochen wird. Membranen mit hohem Kriecherholungsgrad sind gegenüber denjenigen mit geringer Kriecherholung bei einem sonst vergleichbaren Eigenschaftsprofil bevorzugt [186]. In **Abbildung 4-72** ist ein typischer Kriech- und Kriecherholungszyklus gezeigt.



**Abbildung 4-72:** Ein idealisierter Kriech- und Erholungszyklus [187] (oben) und die Gegenüberstellung mit dem bei  $1250^\circ\text{C}$  gemessenen Kriech- und Erholungszyklus von SiOC (unten).

Die während des Kriechens sich anpassende Verformung kann in mehrere Abschnitte gegliedert werden. Wird ein Material mit einer bestimmten Spannung  $\sigma$  belastet und diese Belastung um einen Betrag  $\pm\sigma$  verändert, so wird zunächst eine elastische Verformung  $\varepsilon_e$  detektiert. Die elastische Verformung des Materials ist vollständig reversibel, sobald die Belastung beendet wird. Anschließend erfolgt eine plastische Verformung, dessen Rate  $\dot{\varepsilon}_s$  sich mit der Zeit ändert bis diese entsprechend der neuen Belastung angepasst ist. Wird nun die Belastung aufgehoben, setzt die Kriecherholung ein. Die nicht durch Kriecherholung wiederherstellbare plastische Verformung entspricht dem Produkt der finalen Kriechrate („sekundäres Kriechen“) und der Dauer der Belastung:

$$\varepsilon_u = \dot{\varepsilon}_s \times t_1 \quad (4.11)$$

Unter der Annahme, dass die Kriecherholungskurve der primären Kriechkurve zu Beginn der Belastung entspricht, gilt folgender Zusammenhang:

$$\underbrace{\varepsilon(t) - \varepsilon_e - \dot{\varepsilon}_s \times t}_{\text{Kriechen}} = \underbrace{\varepsilon_r + \varepsilon_u - \varepsilon(t - t_1)}_{\text{Kriecherholung}} \quad (4.12)$$

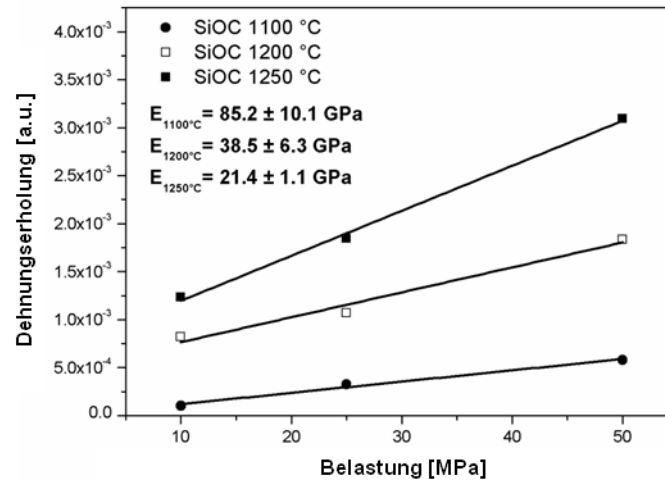
Die plastische Verformung ist unter der in **Gleichung (4.12)** gegebenen Voraussetzung die Summe aus  $\varepsilon_u$  und der durch Kriecherholung wiederhergestellten Verformung  $\varepsilon_r$ .

$$\varepsilon_p = \varepsilon_u + \varepsilon_r \quad (4.13)$$

Somit kann dann aus den **Gleichungen (4.11)** und **(4.13)** die erholbare Verformung berechnet werden zu:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_p - \dot{\varepsilon}_s \times t_1 \quad (4.14)$$

Die durchgeführten Druckkriechexperimente erlauben außerdem das für die Kriecherholung charakteristische Modul zu bestimmen. Nach Entlastung des keramischen Materials kann die Kriecherholung über die Messkurve verfolgt werden. Durch die Auftragung der sich durch die Kriecherholung messbaren Dehnung als Funktion der Last wird ein linearer Trend festgestellt (**Abbildung 4-73**). Der Kehrwert der Steigung der linearen Regressionsgeraden entspricht dem charakteristischen Modul [187]. Es zeigt sich, dass das charakteristische Modul mit Zunahme der Temperatur verringert und dementsprechend die Höhe der Rückverformung bei gleicher Belastung erhöht wird.



**Abbildung 4-73:** Bestimmung des für die Kriecherholung charakteristischen Moduls bei verschiedenen Temperaturen für SiOC und SiHfOC.

#### 4.2.4.1 Numerische Modellierung von Viskositätswerten

Wenngleich die Messung von Kriechraten und der daraus möglichen Bestimmung von Viskositätswerten keine große experimentelle Herausforderung darstellt, ist bis dato für PDCs nur bedingt eine Vorhersage von Viskositätswerten in Abhängigkeit der Temperatur möglich. Die ersten systematischen Untersuchungen, die den Zusammenhang zwischen der Konzentration eines gelösten Stoffes und der Lösungsviskosität zeigen, waren von OSTWALD [188, 189]. Folgende Untersuchungen von STAUDINGER [190-192] über die Viskosität von Polymerlösungen zeigen einen einfachen Zusammenhang zwischen der Grenzviskositätszahl dieser Lösungen und dessen mittleren Molaren Masse. Die erste mathematische Ableitung zur Berechnung der Viskosität von stark verdünnten Suspensionen mit einem Volumenanteil der dispergierten Phase kleiner als 10 % wurde von EINSTEIN durchgeführt [193, 194]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5 \phi) \quad (4.15)$$

Ein weiterer Faktor, der das Viskositätsverhalten beeinflusst, ist die Porosität. So ist insbesondere bei Sintergläsern bekannt, dass Poren das Fließ- und somit das Sinter-, Umform- und Kriechverhalten beeinflussen. Die effektive Viskosität poröser Gläser kann durch einen Produktansatz beschrieben werden [195]:

$$\eta = \eta_0 (1 - P)^c \quad (4.16)$$

Archimedische Messungen zeigen, dass die Porosität von heißgepresstem Siliciumoxycarbid ungefähr 0.2 % beträgt. Die Porosität von heißgepresstem SiHfOC liegt sogar noch darunter.

Dementsprechend wird angenommen, dass die tatsächliche Viskosität annähernd der effektiven entspricht und dementsprechend bei der Simulation nicht berücksichtigt wird. Aus den experimentell bestimmten Kriechraten können die Viskositätswerte bestimmt werden. Zur Simulation der Viskositätswerte für Siliciumoxycarbide werden zwei verschiedene Modelle zugrunde gelegt, die im Folgenden näher erläutert werden.

#### 4.2.4.2 Modell nach BOCCACCINI

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann wie auch die Kriechraten durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Zur korrekten Vorhersage des Viskositätsverlaufs einer ternären Verbindung wie SiMOC werden die Exponentialfunktionen von reinem Siliciumoxycarbid und amorphem Siliciumdioxid als Grundlage benötigt. Zur Aufstellung des Modells werden die Viskositätsgleichungen mittels eines Produktansatzes erweitert. Neben der bereits erwähnten EINSTEIN-Gleichung kann zur Abschätzung der Viskosität von Kompositen auch die folgende Gleichung verwendet werden [196]. Im Gegensatz zur einfachen Viskositätsgleichung werden bei diesem Ansatz das axiale Verhältnis bzw. die Form der Einschlüsse berücksichtigt:

$$\eta = \eta_0(1 - f)^m \quad (4.17)$$

Die Variable  $\eta_0(T)$  ist die Viskosität der Matrix und  $f$  ist der Volumenanteil der in der Matrix dispergierten Phase, welche im Idealfall ein nicht deformierbarer Einschluss ist. Der Exponent  $m$  ist eine Funktion der äußeren Form des Einschlusses, welche durch die Variation des axialen Verhältnisses ( $z/x$ ) definiert wird [196]:

$$m = \frac{3F - 2}{3F(1 - 2F)} \quad (4.18)$$

Wie in **Tabelle 4-19** gezeigt ist, nimmt der Formfaktor  $F$  Werte zwischen 0 und 0.5 an, wobei dieses vom axialen Verhältnis abhängig ist. Wird eine Grenzwertbetrachtung von **Gleichung (4.18)** durchgeführt, so zeigt sich, dass der Wert vom Exponenten  $m$  für beide Grenzen gegen minus unendlich geht. Sind die betrachteten Additive nicht sphärisch und der Exponent somit sehr klein, ist der Einfluss auf die effektive Viskosität sehr groß. Da im Gegensatz zu den als sphärischen angenommenen SiC und HfO<sub>2</sub> Partikeln der Kohlenstoff ein abweichendes Achsenverhältnis besitzt, ist dessen Einfluss auf die effektive Viskosität größer.

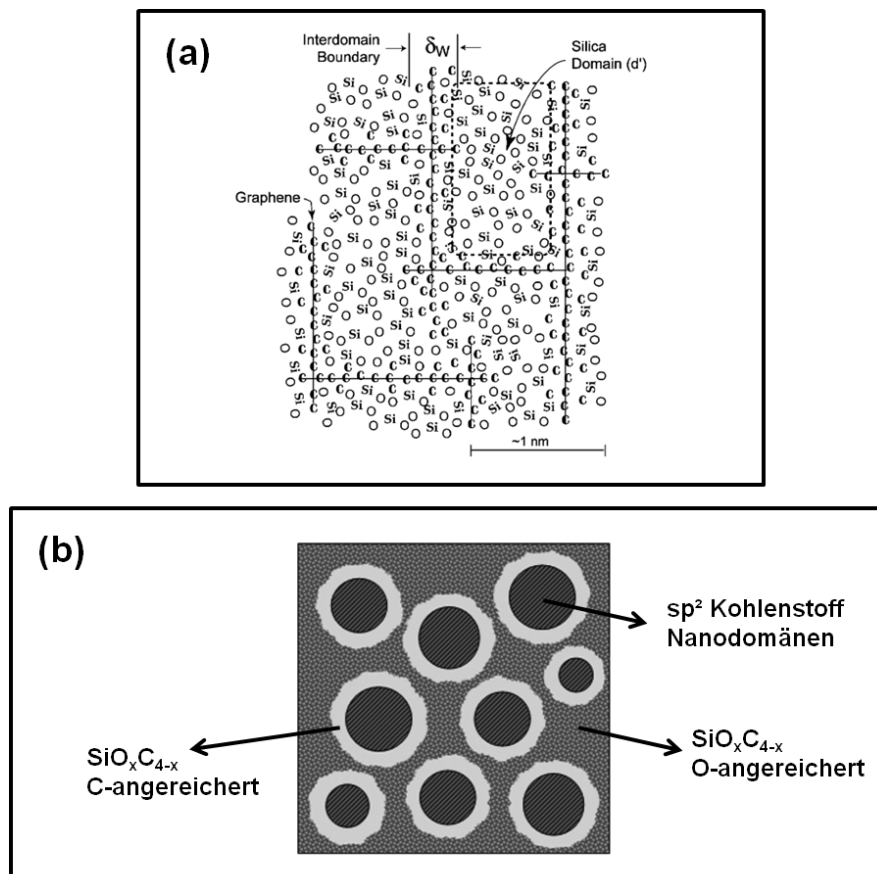
**Tabelle 4-19:** Formfaktor F als Verhältnis des axialen Verhältnisses sphäroidaler Partikel [196].

Aspektverhältnis (z/x)	Formfaktor F	Beschreibung
0	0	Plättchen
1	0.33333	Kugel
2	0.41322	
10	0.48986	
20	0.49663	
$\rightarrow \infty$	0.5	Faser

BOCCACCINI et al. zeigten, dass die Berechnung der Viskosität von Silicatgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung und Konzentration der Additive bis zu einer Perkulationsgrenze generell möglich ist [197]. Ebenso konnte der Einfluss des Formfaktors auf die Viskosität des Komposits experimentell belegt werden. Zur Berechnung der Viskositätskurve keramischer Nanokompositmaterialien wird dieses Modell zugrunde gelegt und entsprechend erweitert.

#### 4.2.4.3 Mikrostrukturmodell nach SAHA

Gemäß dem Viskositätsmodell von BOCCACCINI wird die Viskosität eines Fluids erhöht, sobald eine zusätzliche Phase in der Matrix dispergiert wird. Allerdings wird die Aktivierungsenergie durch die Additive gemäß **Gleichung (4.17)** nicht beeinflusst. Die Änderung in der Aktivierungsenergie ist ausschließlich auf mikrostruktureller Ebene zu erklären. SAHA et al. entwickelten ein Modell für Siliciumoxycarbide nach denen diese Materialien aus einem Graphen-Netzwerk bestehen, in dessen Maschen Silicium-Nanodomänen integriert sind [198]. Das über SAXS ermittelte Modell erklärt zum Beispiel auch das viskoelastische Verhalten von SiOC [199]. Studien mittels MAS-NMR-Spektroskopie an Siliciumoxycarbiden zeigten allerdings, dass sich dessen Mikrostruktur eher als ein kontinuierliches, fraktales Gerüst von eckenverknüpften  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  Tetraedern beschreiben lässt, die von  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoffnanodomänen (freier Kohlenstoff) durchsetzt sind [200]. Hierbei befindet sich zwischen der sauerstoffreichen  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  und der freien Kohlenstoffphase eine aus kohlenstoffreichen gemischten  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  Bindungen bestehende Grenzfläche. In **Abbildung 4-74** ist die Mikrostruktur für beide Fälle graphisch dargestellt.



**Abbildung 4-74:** (a) Modell nach SAHA et al., nach welchem das Siliciumoxycarbid aus einem Graphen-Netzwerk besteht, in dessen Maschen sich Nanodomänen von  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> befinden. Die Grenze zwischen zwei Domänen besteht gemäß dem Modell aus gemischten Bindungen  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  und dem Graphen. Abbildung entnommen aus [198]. (b) Modell nach WIDGEON et al., wonach sich die Mikrostruktur des SiOC über ein kontinuierliches Gerüst von  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  Bindungen aufbauen lässt [200].

Als Grundlage zur Diskussion der Kriechexperimente wird aus zwei Gründen das erste Modell verwendet. So zeigen MAS-NMR-Spektren der heißgepressten Siliciumoxycarbide eine deutliche Phasenseparation, welche nicht mit dem zweiten Modell konform gehen. Das Modell von SAHA et al. macht außerdem durch einfache geometrische Berechnungen eine Abschätzung der Domänengröße von  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> möglich. SAXS-Messungen zeigen, dass die nach dem Modell theoretisch ermittelten Werte experimentell bestätigt werden können. Warum ist die  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> Domänengröße von Interesse? Da das Kriechen über viskoses Fließen erfolgt, ist die Selbstdiffusion der Matrix von entscheidender Bedeutung. Entsprechend der MAS-NMR in Kombination mit der Elementaranalyse zeigt sich, dass die Matrix zu einem großen Volumenanteil aus  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> aufgebaut ist, und somit das Kriechverhalten der Siliciumoxycarbide maßgeblich bestimmt. Je größer die Dimensionen der Domäne, desto mehr verhält sich das Material wie amorphes Silica. Zusätzlich kann angenommen werden, dass die Domänengröße in  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> relativ zu der im Siliciumoxycarbid unendlich ist. Die



Domänenengröße  $d_{\text{Si(Hf)OC}}^{(\text{SiO}_2)}$  lässt sich gemäß dem Modell für die ternäre Keramik nach folgender Gleichung berechnen:

$$d_{\text{Si(M)OC}}^{(\text{SiO}_2)} = 6 \frac{V_{\text{SiO}_2}}{A_{\text{SiOC}}} \left( \frac{2p}{2-X} - 1 \right) \quad (4.19)$$

Das Volumen der Silica-Cluster  $V_{\text{SiO}_2}$  kann aus der Dichte von amorphen Silica ermittelt werden (angenommen zu  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$ ) und berechnet sich zu  $V_{\text{SiO}_2} = 0.0453 \text{ nm}^3$ . Die Fläche zwischen zwei Domänen  $A_{\text{SiOC}}$  kann zu  $0.1 \text{ nm}^2$  abgeschätzt werden. Der Parameter  $p$  ist die einzige Variable in dem Modell und beschreibt die Phasenzusammensetzung zwischen zwei Nanodomänen. Die Konstante  $X$  entspricht dem Gehalt an Sauerstoff im Material  $\text{Si}_1\text{O}_X\text{C}_Y$ . In **Tabelle 4-20** sind die nach **Gleichung (4.19)** berechneten Domänenengrößen für Parameter  $p = 0.25$  berechnet. Wie von SAHA et al. gezeigt, hängt der Parameter  $p$  allein von der elementaren Zusammensetzung des Siliciumoxycarbides ab. Im Allgemeinen ist dieser umso kleiner, je niedriger der Kohlenstoffgehalt in dem Material ist. Entsprechend der Zusammensetzung der heißgepressten Siliciumoxycarbide ist der Parameter  $p = 0.25$ . Da das Si/O-Verhältnis von HP-SiOC und HP-SiHfOC annähernd gleich ist, ist der Parameter  $p$  für beide Materialien identisch.

**Tabelle 4-20:** Domänenengröße von amorphem Silica für  $p = 0.25$ . Die Werte berechnen sich aus **Gleichung (4.19)**

Material	Domänenengröße von a-SiO <sub>2</sub>
HP-SiOC	0.68
HP-SiHfOC	1.16

SAXS-Messungen an SiCN zeigen bereits, dass die Modifikation des Polymers mit Zirkoniumalkoxid in der resultierenden Keramik eine Vergrößerung der Domänenengröße bewirkt [201]. So wurde die Domänenengröße in nicht modifiziertem SiCN zu etwa 1.3 nm bestimmt, wobei die Halbwertsbreite der Verteilungsfunktion recht groß war. In SiZrCNO stieg die Domänenengröße auf etwa 4 nm an.

#### 4.2.4.4 Modellkombination zur Simulation der Viskositätswerte von Siliciumoxycarbiden

Die Informationen aus beiden vorgestellten Modellen werden nun kombiniert, um das Viskositätsverhalten von Siliciumoxycarbiden zu beschreiben. Da die theoretisch berechnete

Domänengröße für SiHfOC deutlich größer ist als die des nicht-modifizierten SiOC, sollte sich dieses Material eher wie amorphes Silica verhalten. Tatsächlich liegen die Werte der Aktivierungsenergie für den Kriechprozess als auch die absoluten Viskositätswerte von SiHfOC zwischen denen von  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> und reinem SiOC. Entsprechend dem theoretischen Ansatz von BOCCACCINI kann die effektive Viskosität für das SiHfOC also nach den beiden folgenden Produktansätzen beschrieben werden:

$$\eta_1(\text{SiHfOC}) = \eta(\text{SiO}_2) \times \prod_i (1 - f_i)^{m_i} \quad (4.20)$$

$$\eta_2(\text{SiHfOC}) = \eta(\text{SiOC}) \times \prod_i (1 - f_i)^{m_i} \quad (4.21)$$

Die Berechnung der Viskosität geht entweder von amorphem SiO<sub>2</sub> oder Siliciumoxycarbid als Matrix aus, in der Hafniumdioxid, Siliciumcarbid und Kohlenstoff dispergiert sind. Mittels chemischer Analyse kann der Volumenanteil der jeweiligen Phasen berechnet und in die **Gleichung (4.17)** bzw. **(4.18)** eingesetzt werden. Der aus den Kriechdaten experimentell bestimmte Viskositätsverlauf von SiHfOC in Abhängigkeit von der Temperatur kann entsprechend **Gleichung (4.8)** mathematisch als Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$\eta_{\text{SiHfOC}} [\text{Pa} \times \text{s}] = \eta_{0,\text{SiHfOC}} [\text{Pa} \times \text{s}] \times \exp\left(\frac{Q_{\text{SiHfOC}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]}{RT}\right) = 4.52 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{476064}{RT}\right) \quad (4.22)$$

Die Gleichungen besitzen nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs Gültigkeit, andernfalls kann es zu Abweichungen kommen. Die Viskositätsgleichung wurde aus den Kriechdaten ermittelt und kann im Bereich von 1100 °C und 1300 °C angewendet werden. Für Temperaturen jenseits dieses Bereiches sollte entweder ein Summenansatz verfolgt werden, oder es werden separate Messungen benötigt [177]. Analog zum SiHfOC wurde auch für das Siliciumoxycarbid (mit freiem Kohlenstoff) aus den Kriechraten eine Viskositätsgleichung ermittelt:

$$\eta_{\text{SiOC+C}} [\text{Pa} \times \text{s}] = \eta_{0,\text{SiOC+C}} [\text{Pa} \times \text{s}] \times \exp\left(\frac{Q_{\text{SiOC+C}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]}{RT}\right) = 11.65 \times 10^2 \times \exp\left(\frac{282773}{RT}\right) \quad (4.23)$$

Der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur für amorphes SiO<sub>2</sub> wurde bereits experimentell von HETHERINGTON et al. bestimmt und wird für die Kalkulation der Viskosität von SiHfOC mit einbezogen [178]:

$$\eta_{\text{SiO}_2} [\text{Pa} \times \text{s}] = \eta_{0,\text{SiO}_2} [\text{Pa} \times \text{s}] \times \exp\left(\frac{Q_{\text{SiO}_2} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]}{RT}\right) = 3.8 \times 10^{-13} \times \exp\left(\frac{712000}{RT}\right) \quad (4.24)$$

Das in dieser Arbeit vermessene Siliciumoxycarbid ist nicht stöchiometrisch und enthält zusätzlich noch freien Kohlenstoff, wie aus **Tabelle 4-18** ersichtlich ist. Dennoch stimmt die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie gut mit der von ROUXEL et al. überein [58]. Die Aktivierungsenergie wurde in diesem Fall zu  $296 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Die Steigung der Viskositätskurve (nach Logarithmieren der Exponentialfunktion) wird durch eben jene Aktivierungsenergie bestimmt und wird nicht durch den im Material vorhandenen freien Kohlenstoff beeinflusst. Anders verhält es sich mit der effektiven Viskosität. Durch die zusätzliche Einbringung des Kohlenstoffs wird diese stark erhöht. Dieser Effekt wurde bereits von ROUXEL et al. belegt [56]. Für die Vorhersage der Viskositätskurve des SiHfOC muss die Viskositätsgleichung des reinen, kohlenstofffreien Siliciumoxycarbids bekannt sein. Mittels **Gleichung (4.23)** und der elementaranalytischen Daten kann der freie Kohlenstoff theoretisch aus dem SiOC heraus gerechnet werden (Volumenanteil = 13.4 % und Formfaktor = 0.4925). Das Resultat dieser Berechnung ist die folgende Gleichung:

$$\eta_{\text{SiOC}} [\text{Pa} \times \text{s}] = \eta_{\text{SiOC}} [\text{Pa} \times \text{s}] \times \exp\left(\frac{Q_{\text{SiOC}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]}{RT}\right) = 46.11 \times \exp\left(\frac{282773}{RT}\right) \quad (4.25)$$

Zur Vorhersage des temperaturabhängigen Viskositätsverlaufs von keramischen Nanokompositen wie SiHfOC wird angenommen, dass dieser durch die **Gleichungen (4.20)** und **(4.21)** entweder auf Basis von amorphem  $\text{SiO}_2$  oder reinem Siliciumoxycarbid beschrieben werden kann. Um die Domänengrößen der amorphen Silica-Cluster in SiOC und SiHfOC zu berücksichtigen, wird das „Domänengrößenverhältnis“  $D_V$  als variabler Parameter eingeführt:

$$D_V = \frac{d_{\text{SiOC}}^{(\text{SiO}_2)}}{d_{\text{SiMOC}}^{(\text{SiO}_2)}} \quad (4.26)$$

Das „Domänengrößenverhältnis“  $D_V$  bestimmt letztendlich die Steigung und somit die Aktivierungsenergie der Viskositätskurve. Werden die **Gleichungen (4.20)** und **(4.21)** mit **(4.26)** kombiniert, so ergibt sich ein Ausdruck zur Berechnung der Viskosität für das keramische Nanokomposit SiHfOC:

$$\ln \eta_{SiMOC} = (1 - D_V) \times \left[ \ln \left( \eta_{0,SiO_2} \times e^{\frac{Q_{SiO_2}}{RT}} \right) + \ln \prod (1 - f_a)^{m_a} \right] + D_V \times \left[ \ln \left( \eta_{0,SiOC} \times e^{\frac{Q_{SiOC}}{RT}} \right) + \ln \prod (1 - f_b)^{m_b} \right] \quad (4.27)$$

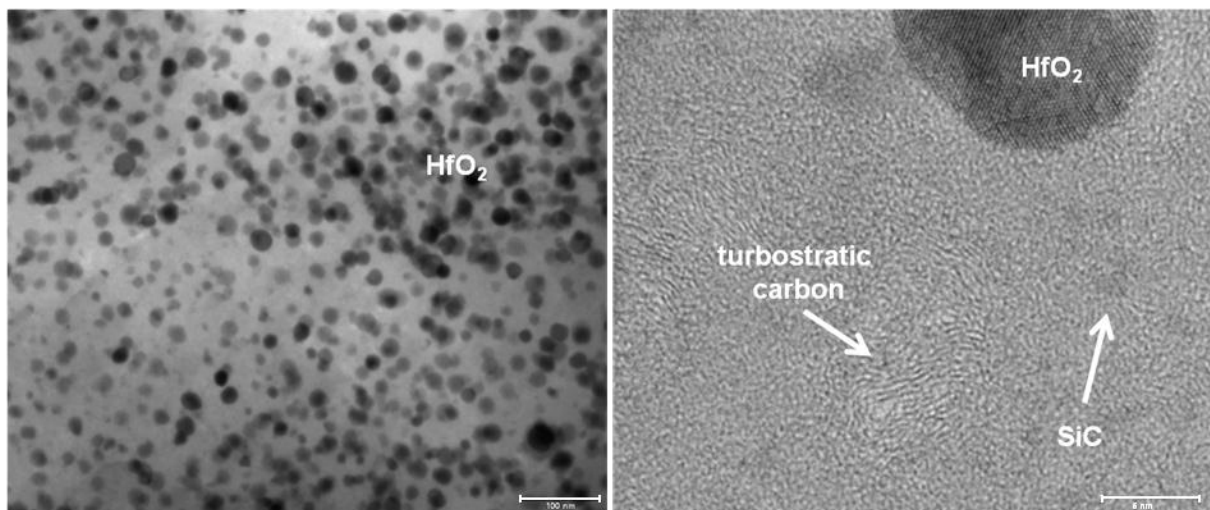
Sind die Dimensionen der  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> Domäne in SiHfOC identisch mit denen im nicht-modifizierten Material (entspricht  $D_V = 1$ ), so ist der temperaturabhängige Verlauf der Viskosität (gleichbedeutend mit der Aktivierungsenergie) identisch. Ist hingegen die Domänengröße in SiHfOC deutlich größer als im Referenzmaterial SiOC, so verhält sich das keramische Nanokomposit hinsichtlich der Viskosität wie reines Silica ( $D_V = 0$ ). Der letzte Term in **Gleichung (4.27)** beschreibt den Einfluss der Additive gemäß dem Modell nach BOCCACCINI und führt ausschließlich zu einer Erhöhung der absoluten Viskosität und hat keinen Einfluss auf die Aktivierungsenergie. Übergangsmetalle wie auch Seltenerdmetalle, die als Netzwerkbildner fungieren und amorph in der Glasphase verteilt sind, haben einen immensen Einfluss auf die Viskosität; die kationische Feldstärke ( $Z/r^2$ ) ist hierbei der entscheidende Faktor [202]. Der Einfluss des Hf<sup>4+</sup> auf die Viskosität des SiHfOC durch dessen Dispersion in der amorphen Glasphase ist allerdings als gering einzustufen. Zwar belegen HRTEM/EDX-Messungen, dass das Hf<sup>4+</sup> in der amorphen Glasphase vorliegt, die Konzentration ist allerdings sehr niedrig, wie das MAS-NMR-Spektrum als auch die Elementaranalyse belegt. Somit findet das Übergangsmetall lediglich als Oxid Berücksichtigung im Viskositätsmodell.

Die in dem Modell eingesetzten Werte zur Berechnung der Viskosität des keramischen Nanokomposits sind in **Tabelle 4-21** wiedergegeben. Das Domänengrößenverhältnis  $D_V$  wurde aus den theoretisch berechneten Domänengrößen für SiOC und SiHfOC über das Modell von SAHA ermittelt ( $p = 0.25$ ) und beträgt 58.3 %. Die aus **Gleichung (4.27)** berechnete Aktivierungsenergie von 465 kJ mol<sup>-1</sup> stimmt gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein.

**Tabelle 4-21:** Die dem Modell zugeführten Parameter zur theoretischen Berechnung der Aktivierungsenergie von SiHfOC im Temperaturbereich von 1100 °C – 1300 °C. [ $Q_{exp}$  = experimentell bestimmte Aktivierungsenergie,  $Q_{mod}$  = theoretisch ermittelter Wert für die Aktivierungsenergie].

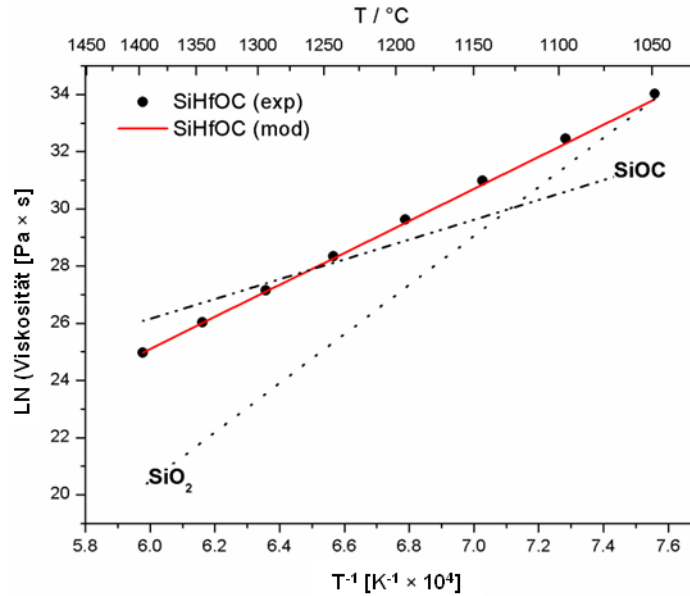
$D_V$ [%]	Formfaktor $F_A$ ( $A = C, SiC, HfO_2$ )	$Q_{exp}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$Q_{mod}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
58.3	$F_{C,SiHfOC} = 0.485$ $F_{C,SiOC} = 0.4925$ $F_{SiC} = F_{Hf} = 0.333$	476	462

Wie die in **Abbildung 4-75** gezeigten TEM-Aufnahmen belegen, sind die  $\beta$ -SiC und t-HfO<sub>2</sub> Nanopartikel sphärisch und können daher mit einem Formfaktor von 0.333 beschrieben werden. Die unterschiedliche Größe der Nanopartikel (ca. 20 nm im Fall des HfO<sub>2</sub> und 1 - 2 nm für  $\beta$ -SiC) findet in dem Modell keine Berücksichtigung. Das Aspektverhältnis des freien Kohlenstoffs ist nur schwierig zu bemessen. Sobald sich die Graphen-Schicht außerhalb des passenden Fokus befindet, kann sie nicht mehr abgebildet werden. Im Durchschnitt wurde für das SiHfOC das Aspektverhältnis daher mit 0.485 angenommen. Für das nicht-modifizierte Material hingegen ist dieses mit 0.4925 etwas größer, was auf den höheren Gehalt an freiem Kohlenstoff zurückzuführen ist.



**Abbildung 4-75:** TEM Aufnahmen von HP-SiHfOC zeigen homogen dispergierte Nanopartikel von HfO<sub>2</sub> mit einem ungefähren Durchmesser von 20 nm (links). Zusätzlich kann turbostratischer Kohlenstoff nachgewiesen werden, in dessen Nähe zumeist schwach kristallisiertes  $\beta$ -SiC mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 2 nm detektiert werden kann (rechts).

Werden die in **Tabelle 4-21** angegebenen Parameter verwendet, um die theoretisch ermittelten Viskositätswerte graphisch in Abhängigkeit von der Temperatur aufzutragen, ergibt sich **Abbildung 4-76**. Nicht nur die Temperaturabhängigkeit wird korrekt beschrieben, auch die absoluten Werte können vorhergesagt werden.



**Abbildung 4-76:** Der Viskositätsverlauf von reinem Siliciumoxycarbid und amorphem Siliciumdioxid in Abhängigkeit der Temperatur als Arrhenius-Auftragung. Die Datenpunkte für SiHfOC aus der experimentell (exp) bestimmten Viskositätsgleichung und die aus dem Modell (mod) berechneten Daten werden ebenfalls gezeigt. Im Fall der Viskositätskurve für SiOC wurde der freie Kohlenstoff bereits heraus gerechnet.

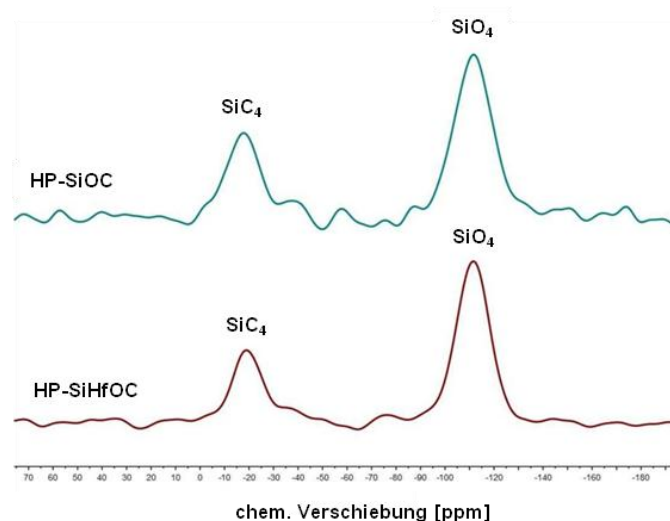
Das entwickelte Modell unterliegt in dieser Form gewissen Einschränkungen. So wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität nur über einen kleinen Temperaturbereich korrekt beschrieben. Bei Erreichen der Glasübergangstemperatur ändert sich die Steigung der Geraden in der Arrhenius-Auftragung, was eine Änderung der Aktivierungsenergie entspricht. Eine bessere Beschreibung kann dann über die Summe zweier Exponentialterme erfolgen.

$$\eta = \eta_{0,1} \times \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right) + \left(1 + \eta_{0,2} \times \exp\left(\frac{Q_2}{RT}\right)\right) \quad (4.28)$$

Die **Gleichung (4.28)** kann prinzipiell zur Erweiterung des bisher vorgestellten Modells verwendet werden. Die Parameter  $\eta_{0,x}$  und  $Q_x$  sind nicht von der Temperatur abhängig. Das entwickelte Modell betrachtet die Additive als rigide Einschlüsse, die nicht miteinander oder mit der Matrix in Wechselwirkung treten. Werden die Volumenanteile der additiven Phase zu groß, so können sich Perkulationsnetzwerke ausbilden, die die Viskosität in einer Weise beeinflussen, wie es das Modell nicht wiedergeben kann. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits von BOCCACCINI im Fall von Silicatgläsern beobachtet [197]. Weitere Faktoren, die es zu

berücksichtigen gilt, sind Porosität und Phasenseparation des Materials. Aus **Gleichung (4.16)** ergibt sich, dass die effektive Viskosität im Fall poröser Materialien verringert wird. Inwieweit auch die Aktivierungsenergie beeinflusst wird, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Da sowohl das SiOC als auch das Hf-modifizierte System gleichermaßen vollkommen phasensepariert vorliegen, kann die Phasenseparation in diesem Fall außer Acht gelassen werden. Ein Einfluss auf das Kriechverhalten ist allerdings wahrscheinlich, da es sich um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt, der einen Bruch von Si-O- und Si-C-Bindungen erforderlich macht.

Das NMR-Spektrum in **Abbildung 4-77** des bei 1600°C heißgepressten SiHfOC zeigt, dass eine Phasenseparation stattgefunden hat, da deutlich die Signale des  $\text{SiC}_4$  und  $\text{SiO}_4$  zu sehen sind. Das Signal von  $\text{SiO}_4$  liegt bei -109 ppm und unterliegt somit keiner Tieffeldverschiebung. Das bedeutet entsprechend, dass die Konzentration an Hafnium in zweiter Koordinationssphäre sehr gering ist. Durch die hohe Temperatur während der Prozessierung des SiHfOC kommt es durch die Diffusion des Übergangsmetalls zum Kristallwachstum des  $\text{HfO}_2$  und damit zu einer Verarmung atomar dispergierten Hafniums in der amorphen Matrix. Nach der Integration beider Signalfächen beträgt das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  und SiC sowohl für SiOC als auch SiHfOC etwa 72 %. Das aus der Elementaranalyse berechnete Verhältnis beider binärer Verbindungen beträgt bei vollständiger Phasenseparation 79 % (SiOC) bzw. 82 % (SiHfOC) und liefert ein annähernd gleiches Ergebnis.



**Abbildung 4-77:**  $^{29}\text{Si}$ -DEPT-Spektren von SiHfOC und SiOC, heißgepresst bei 1600 °C. Deutlich lässt sich die Phasenseparation zu  $\text{SiC}_4$  und  $\text{SiO}_4$  erkennen.

Dass die Viskosität der betrachteten Materialien im niedrigen Temperaturbereich ähnliche Größenordnungen aufweist, geht ebenfalls konform mit dem Mikrostrukturmodell und den berechneten Daten, demzufolge das Kriechverhalten von der Domänengröße von  $\alpha\text{-SiO}_2$

abhängig zu sein scheint. Das Fließverhalten von amorphem Silica steht im direkten Zusammenhang mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoff- und insbesondere von Silicium-Ionen [177, 203-205]. So wurde für amorphes Siliciumdioxid die Aktivierungsenergie für die Diffusion des Siliciums zu 579 kJ/mol bestimmt [206], während die der Sauerstoffdiffusion etwa vergleichsweise geringe 100 kJ/mol beträgt. Im Wesentlichen geht die Diffusion des Sauerstoffs in molekularer Form vonstatten. Zum Vergleich beträgt in  $\alpha$ -SiC die Aktivierungsenergie der Diffusion des Siliciums etwa 7.22 eV, was 676 kJ/mol entspricht und auch in etwa der des Kohlenstoffs von 715 kJ/mol entspricht [207]. In einem nicht phasensepariertem System, mit  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  gemischten Bindungen, wird durch den carbidisch gebundenen Kohlenstoff womöglich die Aktivierungsenergie beeinflusst, was in dem vorgestellten Modell keine Berücksichtigung findet. Die Diffusionswege lassen sich auf Grundlage des 2. Fickschen Gesetzes abschätzen:

$$\langle x^2 \rangle = 2 D t \quad (4.29)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Silicium in amorphem Silica wurde von BREBEC et al. experimentell bestimmt. Die Diffusionsgleichung in **Exponentialform (4.30)** lautet:

$$D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)} = 328 \times \exp\left(-\frac{579 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (4.30)$$

Somit kann der Diffusionskoeffizient für verschiedene Temperaturen und nach **Gleichung (4.29)** auch die zurückgelegte Wegstrecke des diffundierenden Teilchens nach einer definierten Zeitspanne  $t$  berechnet werden. Die Daten sind in **Tabelle 4-22** gegenübergestellt:

**Tabelle 4-22:** Aus **Gleichung (4.29)** und **(4.30)** berechnete Diffusionskoeffizienten und nach 3 h zurückgelegte Wegstrecke des diffundierenden Teilchens (Si) in a-SiO<sub>2</sub> im Temperaturbereich von 1100 °C - 1300 °C.

T [°C]	D [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\langle x^2 \rangle$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ [nm]
1100	$3.1 \times 10^{-20}$	$6.69 \times 10^{-16}$	0.26
1200	$9.7 \times 10^{-19}$	$2.09 \times 10^{-14}$	1.44
1300	$1.95 \times 10^{-17}$	$4.22 \times 10^{-13}$	6.50

Die zurückgelegte Strecke von Silicium in amorphen SiO<sub>2</sub> ist bei 1100 °C noch deutlich geringer als die Domänengröße in den Siliciumoxycarbiden. Somit hat das vorhandene Kohlenstoffnetzwerk keinen merkbaren Einfluss auf die Kriechraten oder die Viskosität (Vgl.



**Tabelle 4-15).** Erst wenn die Diffusionsstrecke dieselben Dimensionen aufweist wie die Nanodomänen, ist die kohlenstoffhaltige Zwischenschicht relevant und wirkt als Diffusionsbarriere. Insbesondere im Fall des amorphen Silica führt dieses bei Temperaturerhöhung zu einem starken Abfall der Viskosität.

LINCK bestimmte die Aktivierungsenergie von heißgepressten SiZrOC zu etwa 350 kJ/mol, was im Vergleich zum Hafnium modifizierten SiOC deutlich niedriger ist. Nach Untersuchung der elementaren Zusammensetzung gelang auch in diesem Fall die korrekte Vorhersage des Viskositätsverlaufs unter Einbeziehung des entwickelten Modells. Die Messung der Viskosität erlaubt mit diesem Modell eine ungefähre Abschätzung der Domänengröße relativ zu einem Referenzmaterial. Im Umkehrschluss kann bei Kenntnis der elementaren Zusammensetzung aus dem Modell von SAHA et al. die Domänengröße abgeschätzt und somit die Viskosität berechnet werden.

#### 4.2.5 Korrosionsverhalten von SiHfOC unter hydrothermalen Bedingungen

Die heißgepressten Siliciumoxycarbid-Keramiken wurden hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens unter hydrothermalen Bedingungen untersucht. Die Keramiken wurden hydrothermal bei drei verschiedenen Temperaturen (150 °C, 200 °C und 250 °C) für jeweils drei verschiedene Zeiten (25 h, 50 h und 100 h) ausgelagert. LINCK et al. führten bereits an heißgepressten Siliciumoxycarbiden hydrothermale Korrosionsversuche durch<sup>5</sup> [122]. Wie GOGOTSI et al. zeigen, ist die Korrosionsresistenz von Keramiken im Allgemeinen denen von Metallen sogar bei ultrahohen Temperaturen bei weitem überlegen [208]. Wenngleich die Stabilität Si-basierter Keramiken selbst bei hohen Temperaturen in Sauerstoff gegeben ist, so kann unter hydrothermalen Bedingungen eine deutliche Degradation festgestellt werden [209]. Die Korrosion von Keramiken erfolgt insbesondere an dessen Korngrenzen [210-212]. Da aufgrund der amorphen Natur der Siliciumoxycarbide keine Korngrenzen vorhanden sind, wurde vermutet, dass die Korrosion dieser Materialien nicht lokal erfolgen wird. Im Folgenden werden die von LINCK ermittelten Daten für das reine Siliciumoxycarbid denen des SiHfOC gegenübergestellt, welches unter denselben Bedingungen korrodiert worden ist. Bedingt durch die thermische Degradation des Polymers und dem während der Keramisierung auftretenden hohen Massenverlust und der hohen Schrumpfung wird üblicherweise eine Keramik mit relativ großer Porosität generiert [49]. Zusätzlich führt aufgrund der starken Zunahme der Dichte des Materials während der Keramisierung und dem damit erzeugten Stress zu Rissen und Defekten in der Keramik. Die Präparation einer dichten und rissfreien Keramik stellt somit eine Herausforderung dar. Zur Vermeidung dieser Probleme können einerseits passive wie aktive Füller verwendet werden, die es erlauben keramische Bauteile mit niedriger Porosität und geringer Schrumpfung während der Keramisierung herzustellen [50, 51]. Jedoch existieren mehrere Beispiele für die Synthese einer drucklos hergestellten und dennoch dichten und rissfreien Keramik [9, 182]. Die allgemein verwendete Technik zur Vermeidung von Porosität und Rissbildung ist wie zuvor bereits beschrieben, die Verwendung von Druckassistierten Techniken wie heißisostatisches Pressen (HIP) oder feldunterstützte Sintertechnologie (FAST) [164, 213, 214]. Die durch das Heißpressen dargestellten Siliciumoxycarbide besitzen eine Porosität  $\leq 0.2\%$ . Das modifizierte Siliciumoxycarbid lässt sich unter denselben Bedingungen deutlich besser verdichten als das reine SiOC Material, wie die geringere Porosität zeigt (**Tabelle 4-13**). Die Rasterelektronenmikroskopie an Bruchflächen zeigt, dass wie bereits bei den drucklos ausgelagerten keramischen Proben die geschlossene Porosität vernachlässigt werden kann. Demzufolge kann heißgepresstes SiHfOC als nahezu ideal verdichtet betrachtet werden. Gerade bei Untersuchungen der Kinetik von Korrosions- als auch von Oxidationsprozessen,

---

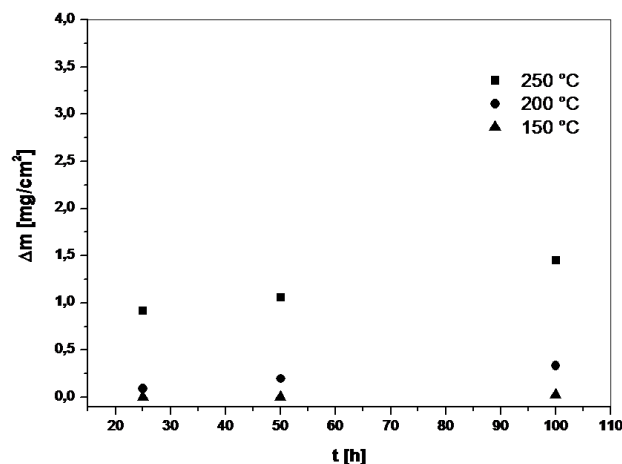
<sup>5</sup> Linck, Dissertation

die zunächst ausschließlich an der Oberfläche ablaufen, ist dieses von Relevanz. Bei vollkommen verdichteten Materialien kann die geometrisch bestimmte Oberfläche der realen gleichgesetzt werden. Wie bereits zuvor bei den Druckkriechversuchen diskutiert worden ist, zeigen die Röntgendiffraktogramme der Proben, dass HP-SiOC nanokristallines  $\beta$ -SiC enthält, welches in einer amorphen Matrix eingebettet ist. Im Fall des HP-SiHfOC sind Nanopartikel von tetragonalem  $\text{HfO}_2$  in einer amorphen SiOC-Matrix dispergiert. Die von LINCK durchgeführten Korrosionsversuche an heißgepresstem Siliciumoxycarbid führten zu einem Massenverlust, was auf einen aktiven Korrosionsmechanismus schließen ließ [215]. Mit Erhöhung der Auslagerungstemperatur nimmt auch der Massenverlust zu, wie in **Tabelle 4-23** gezeigt ist. Dass auch nach der Einbettung von nanopartikulärem Hafniumdioxid ein Massenverlust detektiert wird, zeigt auf, dass die Metalloxidphase keinen Einfluss auf den Korrosionsmechanismus hat. Allerdings steigt die hydrothermale Korrosionsresistenz im Vergleich zum nicht modifizierten Siliciumoxycarbid deutlich an.

**Tabelle 4-23:** Massenverlust relativiert auf die Oberfläche ( $\text{mg cm}^{-2}$ ) von Siliciumoxycarbid und des Hf-modifizierten keramischen Nanokomposits nach hydrothormaler Korrosion, durchgeführt bei verschiedenen Temperaturen und Auslagerungszeiten.

Temperatur [°C]	Auslagerungszeit [h]	SiOC Daten gemäß LINCK et al. [122]		SiHfOC	
		$\Delta m$ [%]	$\Delta m / A$ [ $\text{mg/cm}^2$ ]	$\Delta m$ [%]	$\Delta m / A$ [ $\text{mg/cm}^2$ ]
<b>150 °C</b>	25	0.44	0.056	0	0
	50	0.50	0.056	0	0
	100	0.69	0.120	0.012	0.024
<b>200 °C</b>	25	0.14	0.260	0	0.890
	50	0.18	0.335	0	0.190
	100	0.44	0.924	0.012	0.330
<b>250 °C</b>	25	1.71	3.200	0.440	0.910
	50	1.79	3.36	0.500	1.100
	100	1.96	3.69	0.690	1.500

So zeigt letzteres nach einer Auslagerungszeit von 100 h bei 250 °C einen Massenverlust von 2 Gew.-%, während das SiHfOC bis zu 200 °C keinen relevanten Massenverlust erfährt. Unter Annahme, dass die Korrosion für die Siliciumoxycarbide aktiv verläuft, können die Korrosionsraten bestimmt werden, indem der oberflächenspezifische Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerungszeit aufgetragen wird (siehe **Abbildung 4-78**). Über die Datenpunkte wurde eine lineare Regressionsgerade zur Bestimmung der Korrosionsraten gelegt.



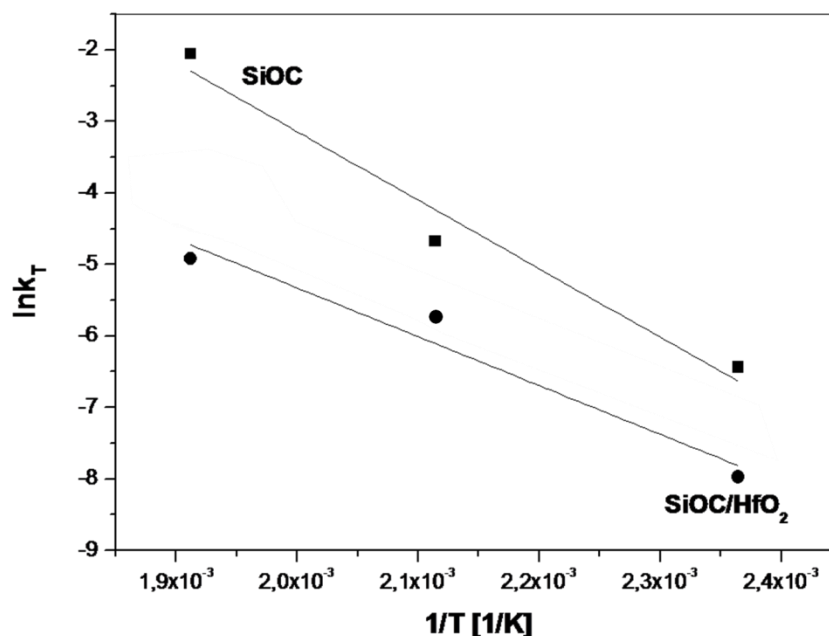
**Abbildung 4-78:** Nach der hydrothermalen Korrosion gemessener oberflächenspezifischer Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerungszeit für SiHfOC.

So beträgt für reines Siliciumoxycarbid die Korrosionsrate  $1.6 \times 10^{-3} \text{ mg} / (\text{cm}^2 \text{ h})$  bei einer Auslagerungstemperatur von 150 °C. Wird die Temperatur auf 200 °C erhöht, so steigt die Korrosionsrate auf  $9.3 \times 10^{-3} \text{ mg} / (\text{cm}^2 \text{ h})$ , um dann mit weiterer Steigerung der Temperatur auf 250 °C wieder deutlich auf  $6.5 \times 10^{-3} \text{ mg} / (\text{cm}^2 \text{ h})$  abzusinken [122]. Die Abnahme der Korrosionsrate wurde auf einen Sättigungseffekt zurückgeführt. So wird während der hydrothermalen Korrosion das Silicium als Kieselsäure herausgelöst. Generell ist die Löslichkeit von Kieselsäure in Wasser auch bei höheren Temperaturen nur gering, da diese bei höheren Konzentrationen zu polymerisieren beginnt und wieder präzipitiert [33]. Selbst wenn die Löslichkeitsgrenze noch nicht vollkommen ausgelotet ist, wird bei einem Löslichkeitsgleichgewicht das weitere Herauslösen des Siliciums während der Korrosion in einem konstanten Volumen an Korrosionsmedium immer stärker gemäß dem Prinzip von Le Chatelier inhibiert. Durch diesen Effekt ist die Korrosionsrate des SiOC bei dieser Temperatur scheinbar geringer als sie in Wirklichkeit ist. Tatsächlich dürfte die Korrosionsrate des SiOC deutlich oberhalb des SiHfOC liegen, welche  $7.29 \times 10^{-3} \text{ mg} / (\text{cm}^2 \text{ h})$  bei 250 °C beträgt (siehe **Tabelle 4-24**).

**Tabelle 4-24:** Korrosionsraten des Siliciumoxycarbids und des Hf-modifizierten keramischen Nanokomposits SiHfOC. Der Wert bei 250 °C für nicht modifiziertes SiOC ist aufgrund eines Sättigungseffekts nicht repräsentativ.

Temperatur	Korrosionsrate x 10 <sup>3</sup> [mg/(cm <sup>2</sup> h)]	
	SiOC Daten gemäß LINCK [122]	SiHfOC
150 °C	1.6 (± 0.22)	0.34 (± 0.12)
200 °C	9.3 (± 0.22)	3.16 (± 0.36)
250 °C	6.5	7.29 (± 0.53)

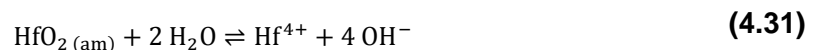
LINCK bestimmte die Korrosionsraten auch für Zirkonium-modifiziertes Siliciumoxycarbid SiZrOC [122], welches unter denselben Bedingungen annähernd dieselben Korrosionsraten aufweist, wie die des SiHfOC. Werden nun die Korrosionsraten in Abhängigkeit der reziproken Temperatur nach Arrhenius aufgetragen, kann ähnlich wie in der chemischen Reaktionskinetik eine Aktivierungsenergie erhalten werden (siehe **Abbildung 4-79**). Diese beträgt für das SiOC etwa 80 kJ mol<sup>-1</sup>, während die des SiHfOC ungefähr 57 kJ mol<sup>-1</sup> beträgt.



**Abbildung 4-79:** Auftragung der Korrosionsraten  $k_T$  von SiOC und SiHfOC in Abhängigkeit der reziproken Temperatur nach Arrhenius. Aus der Steigung kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

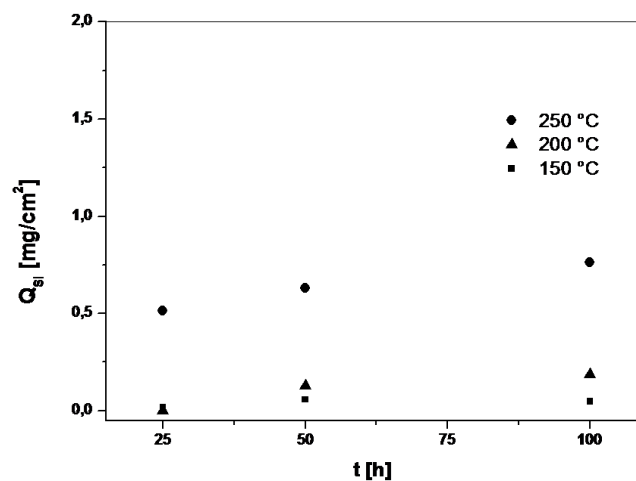
Ein Vergleich der Korrosionsraten von (modifizierten) Siliciumoxycarbiden mit denen anderer Keramiken ist nur bedingt möglich, da zu deren Bestimmung keine genormten Verfahren

existieren, die einen direkten Vergleich ermöglichen würden. Neben den fehlenden Standards relativiert auch die unterschiedliche Mikrostruktur die Vergleichsmöglichkeiten. So wurde zum Beispiel für Siliciumnitrid eine Korrosionsrate von  $1 \times 10^{-2}$  bis  $5 \times 10^{-5}$  mg / (cm<sup>2</sup> h) bei Temperaturen von 130 °C bis 210 °C bestimmt, die in direkter Korrelation mit der Glasphase (aus den Sinteradditiven) steht [210, 216, 217]. Aufgrund des direkten Zusammenhangs stellt das Herauslösen der Glasphase in das Korrosionsmedium wohl den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und ist daher mit den Korrosionsraten der Siliciumoxycarbide vergleichbar. Das kristalline Siliciumnitrid ist weit beständiger gegenüber dem Korrosionsmedium als die amorphe Glasphase. Dass die Korrosionsraten von amorphem Si(Hf)OC dennoch die gleiche Größenordnung besitzen wie das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mag an den zusätzlichen, kristallinen dispergierten Phasen, wie dem freien Kohlenstoff oder dem tetragonalen, homogen in der Matrix verteiltem Hafniumdioxid liegen. Die elementare Zusammensetzung des heißgepressten Si(Hf)OC wurde bereits in **Abschnitt 4.2.4** angesprochen. Wie bereits gezeigt wurde, ist der Anteil an amorphen SiC und SiO<sub>2</sub> bei reinem als auch bei Hf-modifiziertem Siliciumoxycarbid in etwa vergleichbar, während beim SiHfOC der Anteil an freiem Kohlenstoff nur etwa halb so groß ist. Dennoch ist die Korrosionsbeständigkeit des SiHfOC deutlich besser als die des nicht modifizierten SiOC. Dieses ist dann offensichtlich auf die homogene Dispersion des Hafniumdioxids in der amorphen SiOC Matrix zurückzuführen, was unter anderem durch dessen geringe Löslichkeit in deionisiertem Wasser bedingt ist. RAI et al. bestimmten das Löslichkeitsprodukt (log K<sub>L</sub>) von amorphen HfO<sub>2</sub> gemäß des folgenden Löslichkeitsgleichgewicht zu  $-55.1 \pm 0.1$  [218]:



Der pH-Wert des Korrosionsmediums hat einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität des Materials. Wie aus der **Reaktionsgleichung (4.31)** hervorgeht, wird das Gleichgewicht mit Erhöhung der Konzentration an Hydroxid-Ionen noch weiter zu Seite des Hafniumdioxids verschoben. Dieses sollte einen positiven Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit des Nanokomposites haben. Da die Matrix des HP-SiOC aufgrund der praktisch vollständigen Phasenseparation zu einem großen Volumenanteil durch amorphes SiO<sub>2</sub> beschrieben werden kann, ist davon auszugehen, dass eine Erhöhung des pH-Werts einen negativen Einfluss auf dessen Beständigkeit hat. Im basischen Medium unterliegt a-SiO<sub>2</sub> einer deutlich schnelleren Degradation. Die Erhöhung der Konzentration an Hydroxid-Ionen führt also zu zwei gegenläufigen Effekten. Die Korrosionsraten für amorphes Silica nehmen im Basischen deutlich zu. Inwieweit die Abhängigkeit des pH-Wert der Löslichkeit von Hafniumdioxid diesem Trend entgegenwirken kann, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Aufgrund oben genannter Gründe kann der Korrosionsprozess nicht alleine durch die bestimmten

Raten beschrieben werden. Um einen detaillierteren Einblick in den hydrothermalen Korrosionsprozess zu erhalten, wurden die herausgelösten Mengen an Silicium und Hafnium in dem Korrosionsmedium mittels ICP-OES gemessen. Zur genaueren Analyse wurden Korrosionsexperimente ohne keramisches Material als Blindprobe durchgeführt, und die Konzentration an Silicium und Hafnium in dem Lösungsmittel (15 mL) mit ICP-OES bestimmt. Das zur Korrosion verwendete deionisierte Wasser zeigte zu Beginn einen pH-Wert von etwa 7, der nach Durchführung der hydrothermalen Korrosion deutlich abfällt. So beträgt nach Korrosion des SiHfOC bei 250 °C der pH-Wert 5.5, während der pH-Wert für das Referenzmaterial SiOC noch geringer ist. Die Absenkung des pH-Werts kann mit der Freisetzung von Silicium in Form von Kieselsäure korreliert werden. Mit Erhöhung der Temperatur und Auslagerungszeit steigt der Gehalt an Silicium in dem Korrosionsmedium kontinuierlich an, was in **Abbildung 4-80** graphisch dargestellt ist.

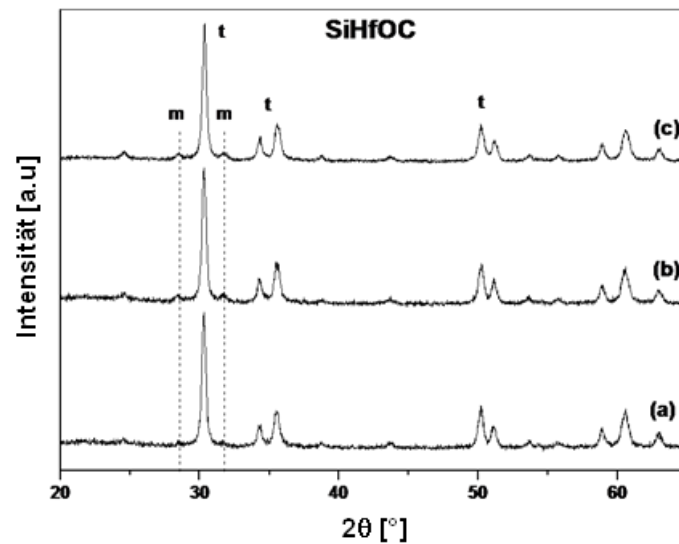


**Abbildung 4-80:** Herausgelöste Menge an Silicium ( $\text{mg} / \text{cm}^2$ ) in SiHfOC relativ zur Oberfläche in Abhängigkeit der Korrosionszeit. Die Steigung einer linearen Regressionsgeraden spiegelt die Rate der Herauslösung von Silicium während des hydrothermalen Korrosionsprozesses wider.

Die Löslichkeit von amorphem Siliciumdioxid in Form von Kieselsäure weist bei etwa 350 °C ein Maximum auf und liegt bei etwa 1700 mg / L [219]. Im Fall des nicht modifizierten SiOC befindet man sich nach Korrosion bei 250 °C bereits nach 25 h an der Sättigungsgrenze, was zu der geringen Korrosionsrate führt. Hingegen zeigt das SiHfOC keinen direkten Sättigungseffekt, da in diesem Fall die maximal gemessene Konzentration an Silicium 225 mg / L beträgt. Die Konzentration an Hafnium im Korrosionsmedium konnte nicht mittels ICP-OES bestimmt werden, da die Nachweisgrenze bei 15  $\mu\text{g} / \text{L}$  beträgt. Wird das Löslichkeitsprodukt von **Gleichung (4.31)** herangezogen, so ergibt sich bei Raumtemperatur eine maximale Löslichkeit von Hafniumdioxid von 2  $\mu\text{g} / \text{L}$ . Da  $\text{HfO}_2$  nicht aus dem Material herausgelöst wird, trägt diese Phase zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bei. Wenngleich die Löslichkeit von Hafniumdioxid in Wasser generell sehr gering ist, so ist eine

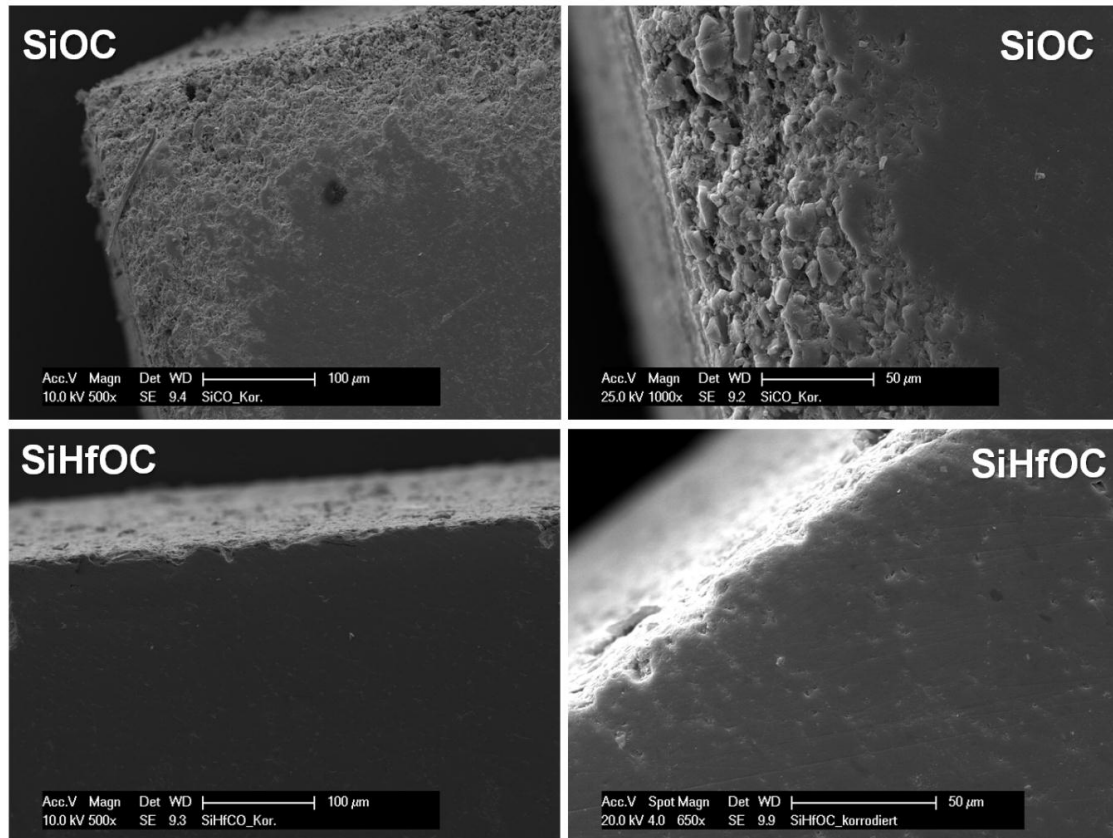
$t \rightarrow m$ -Phasenumwandlung des Metalloxids zu erwarten. Wie in **Kapitel 1** der Arbeit beschrieben worden ist, unterliegt die Phasenumwandlung einer Volumenänderung, die zu Spannungen und letztlich zum Versagen des Materials führen kann [220]. Vor allem für Zirkoniumdioxid wurde unter hydrothermalen Bedingungen eine Phasenumwandlung festgestellt [221, 222]. Die korrodierten SiOC und SiHfOC Materialien wurden mittels XRD untersucht. Während beim amorphen SiOC keine Änderung im Röntgendiffraktogramm festzustellen ist, unabhängig von der Auslagerungszeit oder der Temperatur, kann beim Hafniumdioxid modifiziertem Siliciumoxycarbid eine Phasenumwandlung ausgemacht werden (**Abbildung 4-81**). Der Anteil an monoklinem  $\text{HfO}_2$  ist allerdings sehr gering und beträgt nach der Auslagerung bei 100 h und 250 °C etwa 14 Gew.-%. Die hydrothermal induzierte Phasenumwandlung wurde für tetragonales Hafniumdioxid bisher nicht untersucht. Untersuchungen an tetragonal stabilisiertem Zirkoniumdioxid zeigen jedoch, dass der Anteil monokliner Phase nach hydrothormaler Auslagerung etwa bis zu 50 % beträgt [223, 224]. Der nur geringe Anteil an monoklinem Hafniumdioxid kann darauf zurückgeführt werden, dass die Nanopartikel homogen in der amorphen SiOC Matrix verteilt sind und das korrosive Medium keinen direkten Kontakt mit dem Hafniumdioxid hat. Zusätzlich kann durch die Einkapselung des Hafniumdioxids der Phasenübergang an sich supprimiert werden, da die damit verbundene Volumenzunahme den Druck auf die Matrix erhöht und ein Ort erhöhter Aktivität geschaffen würde. Dieser thermodynamische ungünstige Vorgang wirkt zusätzlich der Phasenumwandlung entgegen. Eine andere Ursache ist die Größe der dispergierten Partikel, da ein direkter Zusammenhang zwischen Korrosionsbeständigkeit und Partikelgröße existiert, der bereits von SATO beschrieben worden ist [225]. Demzufolge scheinen Nanopartikel deutlich resistenter gegenüber einer  $t \rightarrow m$ -Phasenumwandlung zu sein. Sowohl durch den protektierenden Effekt der Matrix, als auch das Fungieren des  $\text{HfO}_2$  als passiver Füller während der hydrothermalen Korrosion ist das SiHfOC deutlich beständiger als das reine Siliciumoxycarbid.





**Abbildung 4-81:** Röntgendiffraktogramme von HP-SiHfOC vor der hydrothermalen Korrosion (a). Die Diffraktogramme (b) und (c) zeigen das SiHfOC nach der Korrosion bei 200 °C und 250 °C.

Die Mikrostruktur der korrodierten Proben wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (**Abbildung 4-82**). Für das reine Siliciumoxycarbid ist eine deutliche korrosive Zersetzung eingetreten, und die Dicke der Korrosionsschicht beträgt etwa 60  $\mu\text{m}$ . Hingegen ist nach der Modifizierung mit Hafniumdioxid nur eine geringe Degradation auszumachen, die Dicke der korrodierten Schicht ist um etwa einen Faktor 10 geringer als für das Referenzmaterial.

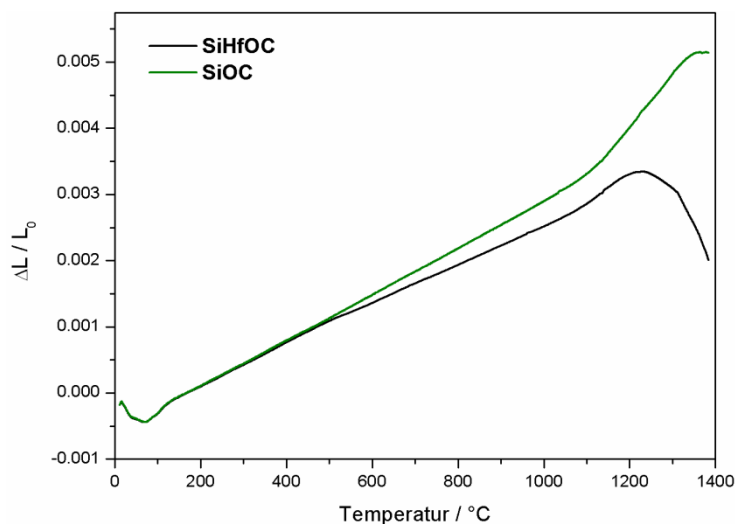


**Abbildung 4-82:** SE-Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von SiOC [122] und SiHfOC im Querschnitt nach Korrosion bei 250 °C und 100 h. Während die Oberfläche des SiOC stark degradiert ist, ist die Korrosionsschicht beim SiHfOC etwa um einen Faktor 10 geringer.

Auch auf der Oberfläche lassen sich keine Ablagerungen erkennen. Das Hf-modifizierte SiOC erscheint in BSE-Aufnahmen abgesehen von geringen Kontrastunterschieden homogen. Da bei solchen Aufnahmen der Kontrast von der Ordnungszahl des Elements abhängig ist, entspricht dieses einer homogenen Verteilung von Hafniumdioxid. Ablagerungen, die sich durch eine Präzipitation von Siliciumdioxid aufgrund des Erreichens der Sättigungsgrenze bilden können, wurden für beide Materialien nicht beobachtet. Allerdings sind die Mengen wohl zu gering, um eindeutig im SE-Bild beobachtet werden zu können. Aufgrund des fehlenden Elektronendichte-Kontrasts können diese auch nicht in BSE-Aufnahmen analysiert werden. Die Messung der offenen Porosität nach Archimedes zeigt, dass diese im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt, und maximal 0.2 % beträgt.

#### 4.2.6 Dilatometrie an SiOC und SiHfOC

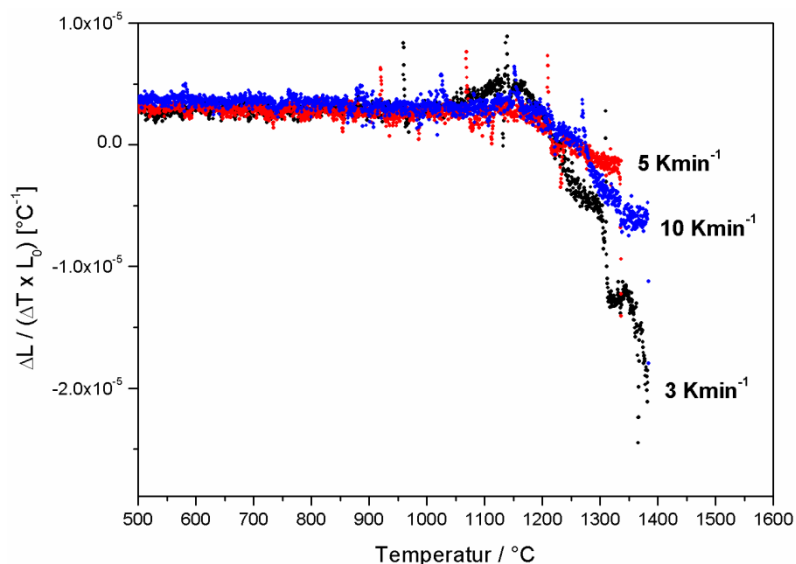
Das mit Hafniumdioxid modifizierte Siliciumoxycarbid überzeuget hinsichtlich seiner hydrothermalen Korrosionsbeständigkeit, weshalb eine Anwendung als Umweltschutzschicht in Frage kommt. In der Beschichtungstechnologie kommt dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine Schlüsselrolle zu. Unterscheidet sich der Koeffizient der thermischen Ausdehnung der Schicht von dem des Substrats zu sehr voneinander, kann es zur Ablösung derselben kommen. Außerdem können Risse und andere Defekte auftreten, die letztlich zum Materialversagen führen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Si(Hf)OC wurde mittels Dilatometrie bestimmt. In **Abbildung 4-83** ist die Längenänderung von reinem Siliciumoxycarbid und SiHfOC relativ zur ursprünglichen Länge in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt.



**Abbildung 4-83:** Längenänderung relativ zur Ursprungslänge in Abhängigkeit der Temperatur für heißgepresstes SiOC und SiHfOC mit 30 Vol.-% Hafniumalkoxid im Startmaterial.

Im Bereich von 150 °C bis etwa 500 °C sind die beiden Kurven identisch. Wird in diesem linearen Abschnitt eine Regressionsgerade gelegt, so kann aus deren Steigung direkt der Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt werden, der  $(3.32 \times 10^{-6} \pm 1.4 \times 10^{-9}) \text{ K}^{-1}$  beträgt. Für amorphes Siliciumoxycarbid wurde von RENLUND und ROUXEL ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $3.14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [44] und  $3.12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [58] bestimmt. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur steigt die Kurve für reines Siliciumoxycarbid stärker an als für das mit Hafniumdioxid modifizierte SiOC. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Siliciumoxycarbid ist bis etwa 1100 °C konstant. Auch für SiHfOC weist der CTE bis zu dieser Temperatur einen konstanten Wert auf, der allerdings mit  $(2.88 \times 10^{-6} \pm 7.6 \times 10^{-10}) \text{ K}^{-1}$  deutlich niedriger liegt als für das nicht modifizierte Siliciumoxycarbid. Der Grund dafür ist bisher noch unklar. Wird die Temperatur weiter erhöht, steigt die Kurve für beide Keramiken deutlich an. Der thermische

Ausdehnungskoeffizient beträgt in diesem Bereich etwa  $(4.94 \times 10^{-6} \pm 1.5 \times 10^{-8}) \text{ K}^{-1}$ , fällt allerdings bei höheren Temperaturen wieder deutlich ab. Die Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ab etwa  $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  kann womöglich mit der Glasübergangstemperatur korreliert werden. Interessant ist allerdings die Tatsache, dass diese Erhöhung des CTE für beide Materialsysteme gleichermaßen stattfindet. Der darauffolgende Abfall des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird ebenso für das SiOC wie für das Hf-modifizierte System analysiert. Allerdings ist der vorangehende „Anstieg“ beim nicht modifizierten Siliciumoxycarbid deutlich zu höheren Temperaturen verschoben. Die Druckkriechexperimente haben gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur für SiOC bei etwa  $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt, und damit bei deutlich höheren Temperaturen liegt als für das SiHfOC. Der Abfall der Dilatometrie-Kurven ist dann auf Kriechen durch viskoses Fließen zurückzuführen.

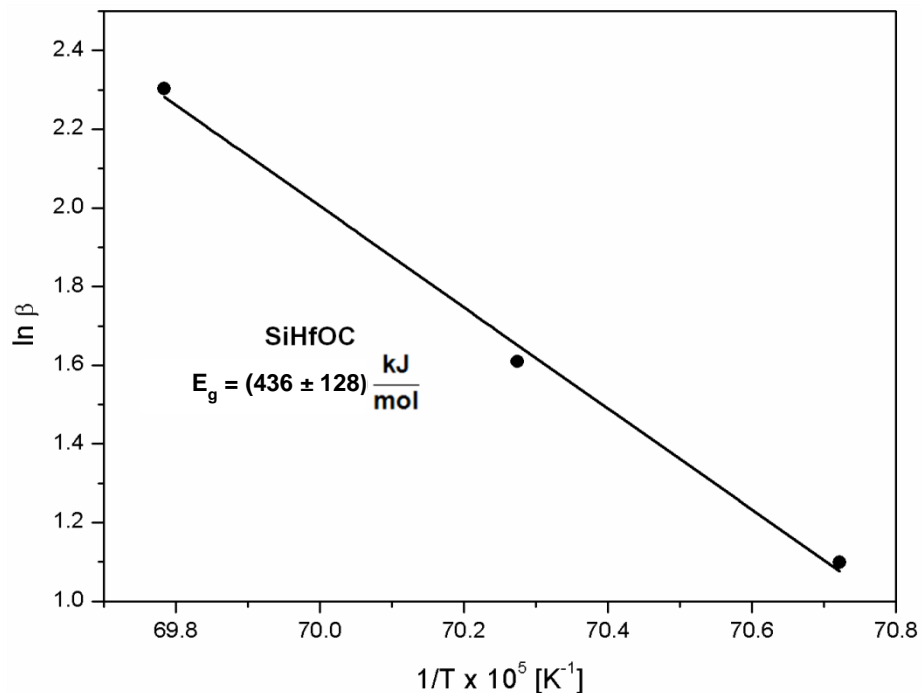


**Abbildung 4-84:** Mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführte Dilatometrie-Messung. Abgebildet ist die erste Ableitung der relativen Längenänderung. Durch die unterschiedlichen Heizraten wird der Erweichungspunkt von SiHfOC bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen.

In **Abbildung 4-84** ist die erste Ableitung der Dilatometrie-Kurven für das SiHfOC gezeigt. Die Kurven wurden mit unterschiedlichen Heiz- und Abkühlraten gemessen, wobei nur die Kurven abgebildet sind, die während des Aufheizens gemessen worden sind. Unabhängig von der Heizrate sind die Kurven bis etwa  $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  identisch. Allerdings wird das dann folgende Maximum bei leicht unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Bereits MOYNIHAN et al. beschrieben bereits die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur  $T_g$  von der Aufheizrate. So wird mit höherer Aufheiz- oder Abkühlrate eine größere Glasübergangstemperatur detektiert. Es wurde gezeigt, dass unter bestimmten Voraussetzungen (wie zum Beispiel eine annähernd konstante spezifische Wärmekapazität im betrachteten Temperaturregime), folgender Zusammenhang gilt [226]:

$$\frac{d \ln \beta}{d (1/T_g)} = -\frac{E_g}{R} \quad (4.32)$$

In **Gleichung (4.32)** bedeuten  $\beta$  die Heiz- oder Abkühlrate und  $T_g$  die Glasübergangstemperatur. Die Variable  $E_g$  ist die entsprechende Aktivierungsenergie. Wird entsprechend im Diagramm der Logarithmus von  $\beta$  gegen die reziproke Temperatur aufgetragen ergibt sich ein linearer Trend, aus dessen Steigung sich für SiHfOC die Aktivierungsenergie zu  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmen lässt (**Abbildung 4-85**).

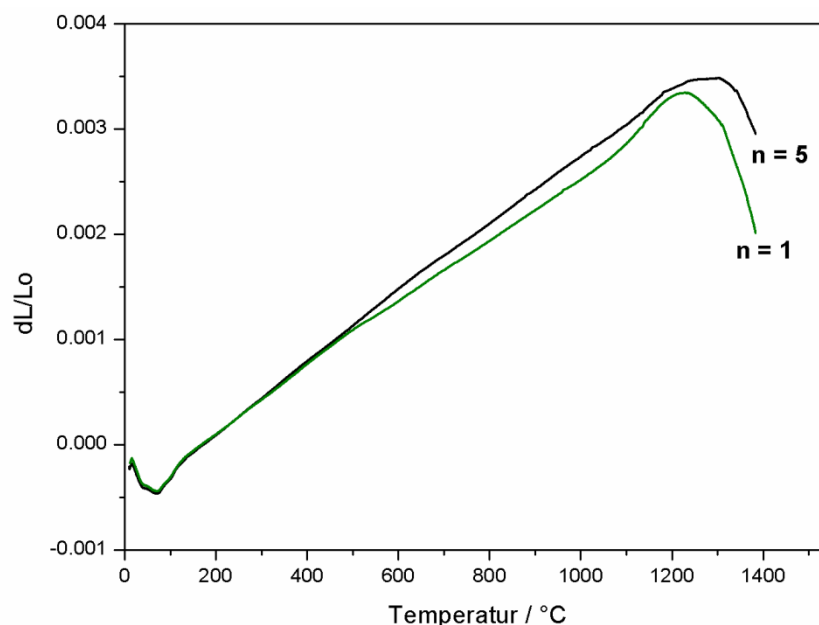


**Abbildung 4-85:** Auftragung nach MOYNIHAN gemäß **Gleichung (4.32)**. Die Aktivierungsenergie des Glasübergang für SiHfOC beträgt  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

HARSHE stellte an SiAlOC fest, dass mit Erhöhung des Gehalts an Aluminium die Aktivierungsenergie herabgesetzt wird. Durch das Einbauen von Aluminium in das amorphe Netzwerk wird die Si-O-Bindungslänge von etwa  $1.6 \text{ \AA}$  auf bis zu  $1.91 \text{ \AA}$  erhöht, und eine Deformierung der Keramik erleichtert wird, was sich in einer niedrigeren Aktivierungsenergie widerspiegelt [227]. Gemäß LUCOVSKY et al. werden durch den Einbau von einem Äquivalent  $\text{ZrO}_2$  zwei Si-O-Bindungen gebrochen, wodurch sich die Anzahl terminaler Bindungen linear mit der Konzentration an Metalloxydphase erhöht [227]. Zusätzlich kann erwartet werden, dass die Bindungslänge der Si-O-Bindung durch das Übergangsmetall erhöht wird. Die Bindungslängen der Zr-O-Bindungen für 6-fach bzw. 8-fach koordiniertes Zirkonium betragen  $2.07 \text{ \AA}$  bzw.  $2.22 \text{ \AA}$  [228]. Die Lage, der im IR-Spektrum detektierten Schwingungsbande für eine Si-O-Zr-Gruppierung in Zr-modifizierten MCM-41 ist stark vom

Gehalt des Übergangmetalls abhängig. Mit größer werdendem Gehalt an Zirkonium verschiebt sich die Bande von etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  zu  $482\text{ cm}^{-1}$ , was einer Verringerung der Kraftkonstanten und somit einer größeren Bindungslänge entspricht [229]. LINCK bestimmte die Aktivierungsenergie für die Erweichung von reinem SiOC zu  $553\text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Dispersion des  $\text{HfO}_2$  führt in Analogie zu der Analyse von HARSHE ebenfalls zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie, was mit der niedrigeren Glasübergangstemperatur korreliert werden kann.

Das Fehlen weiterer Peaks in der ersten Ableitung bedeutet, dass auch keine Kristallisationsprozesse stattfinden. Dieses ist übereinstimmend mit dem Ergebnis aus den Mikrostruktur-Untersuchungen nach derer die thermische Stabilität des Siliciumoxycarbids durch die homogene Verteilung des  $\text{HfO}_2$  auf bis zu  $1400\text{ °C}$  verschoben wird. Im Gegensatz zu der von HARSHE gemachten Beobachtung, dass die durch Polymerpyrolyse hergestellten SiAIOC keramischen Nanokomposite nur für einen Zyklus reproduzierbare Dilatometrie-Messungen erlauben, ist dieses für HP-SiOC und HP-SiHfOC nicht der Fall. Durch die kurzzeitige Auslagerungstemperatur bei  $1600\text{ °C}$  sind die heißgepressten keramischen Materialien unter den gegebenen Bedingungen während der Messung ausreichend stabil (**Abbildung 4-86**). Zusätzlich finden im Gegensatz zu SiAIOC keine Kristallisationsprozesse statt, die den Verlauf der Dilatometrie grundlegend beeinflussen würden.



**Abbildung 4-86:** Längenänderung relativ zur Ursprungslänge in Abhängigkeit der Temperatur für heißgepresstes SiHfOC (nach einer unterschiedlichen Anzahl an Zyklen  $n$ ). Auch nach fünf Zyklen ist der Verlauf der Dilatometrie-Kurve nahezu identisch mit der ersten Messung.

Die von HARSHE hergestellten Materialien besaßen außerdem eine höhere Porosität, so dass es während der Messung bei hohen Temperaturen durch viskoses Fließen von SiO<sub>2</sub> zur Verdichtung der Materialien gekommen ist. Die Verdichtung der Materialien hatte im zweiten Zyklus der Messung ein deutlich anderes Ausdehnungsverhalten zur Folge. Diese beiden Faktoren sind bei heißgepressten SiOC und SiHfOC praktisch vernachlässigbar, was die hohe Reproduzierbarkeit der Dilatometrie-Messungen gewährleistet.

Aus den Kriechversuchen konnte ebenfalls ein thermischer Ausdehnungskoeffizient bestimmt werden. So kann im Temperaturbereich von etwa 1100 °C bis 500 °C für HP-SiOC ein CTE von  $(3.26 \times 10^{-6} \pm 4.3 \times 10^{-8}) \text{ K}^{-1}$  bestimmt werden, was mit dem aus der Dilatometrie bestimmten Wert gut übereinstimmt. Der durch die Druckkriechexperimente bestimmte thermische Ausdehnungskoeffizient für das Hf-modifizierte Siliciumoxycarbid beträgt im selben Temperaturbereich etwa  $2.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und liegt damit deutlich niedriger als das Referenzmaterial. Maßgeblich sind allerdings die Werte aus der Dilatometrie-Messung, da der CTE bei den Druckkriechversuchen aus der Höhenänderung während des nicht kontrollierten Abkühlens bestimmt worden sind. Dennoch zeigen sie einen ähnlichen Trend, wie zuvor schon bestimmt, nämlich dass der CTE von SiHfOC noch niedriger liegt als der des SiOC. Eigentlich kann für den vereinfachten Fall, dass keine Wechselwirkungen auftreten, der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  eines Verbundwerkstoffs über die Anteile der Komponenten gemäß der folgenden Gleichung berechnet werden [230]:

$$\alpha_{\text{composite}} = \alpha_{\text{matrix}} V_{\text{matrix}} + \alpha_{\text{particle}} V_{\text{particle}} \quad (4.33)$$

Für amorphes Siliciumcarbid ist ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gemessen worden [231, 232]. Für amorphes Siliciumoxycarbid hingegen wird ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $3.14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [44] und  $3.12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [58] in der Literatur angegeben und für amorphes SiO<sub>2</sub> beträgt dieser Wert etwa  $0.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [58, 233]. Das SiHfOC enthält 4.5 Vol.-% tetragonales HfO<sub>2</sub> mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $(6.1 - 6.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [234, 235]. Wie bereits aus den MAS-NMR Daten bekannt, ist das Material vollständig phasensepariert. Die **Gleichung (4.33)** kann für das Si(Hf)OC entsprechend formuliert werden:

$$\alpha_{\text{Si(Hf)OC}} = \sum_{\text{Matrix}} \alpha_i \times V_i + \sum_{\text{Additiv}} \alpha_j \times V_j \quad (4.14)$$

Allerdings zeigt sich, dass ein linearer Zusammenhang, wie er in **Gleichung (4.14)** beschrieben ist, die Situation nur unzureichend widerspiegelt, was zeigt, dass keine unabhängige Betrachtung der einzelnen Komponenten möglich ist. Eine Ursache ist

womöglich, dass die Hafniumdioxid-Partikel in situ bei hohen Temperaturen gebildet werden. Unter der Annahme, dass das SiHfOC aufgrund der niedrigeren Viskosität der Matrix und des nur langsamen Wachstums der Kristallite bei hohen Temperaturen spannungsfrei vorliegt, führt dazu, dass beim Abkühlen eine Spannung aufgebaut wird. Aufgrund des höheren Ausdehnungskoeffizienten des Metalloxids werden die Spannungen abgebaut und führen daher nicht zu einem höheren Ausdehnungskoeffizienten des SiHfOC relativ zum nicht modifizierten Siliciumoxycarbid. Tatsächlich zeigen erste theoretische Berechnungen über FEM (= Finite Element Methode) eine reversible Spannungsverteilung im Material. Dabei erfolgt der Abbau der Spannungen im SiHfOC letztlich bis zum Erreichen der Glasübergangstemperatur. Die Ergebnisse der Dilatometrie zeigen, dass das Dispergieren von nanopartikulärem Hafniumdioxid den thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht beeinflusst. Dieses kann auf den geringen Anteil an Hafnium im Material zurückgeführt werden. Wenngleich sich das SiHfOC bis zum Erreichen des Glasübergangs bei etwa 1200 °C ähnlich verhält wie das SiOC, so wird die thermische Stabilität deutlich heraufgesetzt.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt erstmals die Herstellung keramischer Nanokomposite auf der Basis von SiOC / HfO<sub>2</sub> und SiCN / HfO<sub>2</sub>. Der Fokus dieser Arbeit lag dementsprechend auf (1) der Herstellung keramischer SiOC und SiCN Nanokomposite mit Hafniumdioxid als nanopartikuläre Phase unter Vermeidung von Agglomeration, (2) die Untersuchung der Polymer-Keramik-Umwandlung Hf-modifizierter Si-Polymere und Charakterisierung der Mikrostruktur der erhaltenen Materialien, somit (3) die Messung relevanter Kenndaten für das keramische Nanokomposit hinsichtlich einer möglichen Hochtemperaturanwendung.

Im ersten, elementaren Abschnitt dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Reaktion von Hafniumalkoxid mit (Poly-)Silazanen vorgestellt. So wird in **Kapitel 4.1.1** beschrieben, dass Hafniumalkoxide mit dem Polysilazan HTT 1800 über einen Substitutionsmechanismus reagieren. Die SiH-Bindung wird von dem Alkoxid unter Bildung einer Si-O-Hf-Gruppierung unter Ausgasung von Butan substituiert, wie über IR-Spektroskopie gezeigt werden kann. Triebkraft dieser Reaktion ist die hohe Bindungsenergie der Si-O-Bindung, wie auch DFT-Messungen belegen. Eine weitere Reaktion ist die Substitution eines Alkoxid-Liganden durch die im Polysilazan vorhandene N-H-Gruppe unter Abspaltung eines Alkohols. Allerdings ist die Reaktion mit Si-H bevorzugt. Dieser Reaktionsablauf (bzw. ein Überschuss an Hafniumalkoxid) ist verantwortlich dafür, dass nach der Pyrolyse des modifizierten Polymers bei 1300°C Hafniumdioxid dispergiert in einer amorphen SiCN Matrix beobachtet wird. Ähnlich wie beim SiOC wird durch das Einbringen von HfO<sub>2</sub> Nanopartikeln die thermische Stabilität gegenüber dem reinen SiCN heraufgesetzt. So beträgt der Massenverlust für reines SiCN nach fünfstündiger Auslagerung bei 1600 °C in Argon etwa 50 %, während dieser für SiHfCNO lediglich 19 % beträgt. Analog erfolgt die Umsetzung des Alkoxids mit einem Cyclotrisilazan (CTS), welches ausschließlich Aminogruppen als reaktive Zentren trägt. In diesem Fall ist ausschließlich die Substitution der Alkoxid-Liganden unter Abspaltung des Alkohols möglich, der auch mittels <sup>1</sup>H-NMR nachgewiesen werden kann. Der grundlegend anders ablaufende Reaktionspfad für das HTT 1800 im Vergleich zum CTS führt zu einer vollkommen anderen Mikrostruktur und beeinflusst außerdem die Polymer-Keramik-Umwandlung, wie durch <sup>29</sup>Si-MAS-NMR in **Kapitel 4.1.3** nachvollzogen werden kann. Für das HTT 1800 kann die Präzipitation des Metalloxids bei 900 °C direkt verfolgt werden. Elektronenmikroskopie an beiden SiHfCNO keramischen Nanokompositen zeigen, bedingt durch die verschiedene Architektur des Precursors, eine grundlegend unterschiedliche Verteilung des Hafniumdioxids. Durch lokale Anreicherung im Fall des CTS-basierten

SiHfCNO wird die thermische Stabilität nicht in dem Umfang erhöht, wie es für die aus HTT 1800 erhaltene Keramik erfolgt. So ist der Massenverlust von reinem SiCN (abgeleitet von CTS) etwa 55 %, und somit vergleichbar zu dem des HTT 1800. Nach der Modifizierung ist der Massenverlust im direkten Vergleich jedoch mit 32 % deutlich höher. Das auf CTS basierende SiCN verhält sich aufgrund der lokalen Anreicherung des Hafniumdioxids demzufolge eher wie nicht-modifiziertes SiCN. Dieses zeigt sich auch in der Phasenanalyse des SiHfCNO nach Auslagerung bei 1600 °C in Argon. Während für das nicht-modifizierte, HTT 1800 abgeleitete SiCN im Röntgendiffraktogramm kein Siliciumnitrid aufgrund dessen carbothermischer Zersetzung auftritt, kann nach der Hf-Modifizierung sowohl t-HfO<sub>2</sub> als auch Siliciumnitrid analysiert werden. Die carbothermische Zersetzung des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wird demnach durch die Metalloxidphase inhibiert und die thermische Stabilität erhöht. Für das CTS abgeleitete SiCN wird nach Auslagerung bei 1600 °C im XRD ausschließlich Hafniumcarbid und β-SiC detektiert. Die Bildung beider Carbide ist eine direkte Folge der carbothermischen Zersetzung des Siliciumnitrids und t-HfO<sub>2</sub> und zeigt, dass die Verteilung des Hafniums eine entscheidende Rolle auf die Stabilität des keramischen Nanokomposites hat.

Im Fall des SiOC und SiCN gelingt die Darstellung der keramischen Nanokomposite über eine Modifizierung des Polymers mit Hafniumalkoxid. Die hohe Reaktivität des Hf-Precursors gegenüber den Polysiloxanen macht es erforderlich, die Reaktionstemperatur auf -80 °C abzusenken. Durch die langsamere Reaktionskinetik wird bereits eine mögliche Agglomeration des Hafniums in dem modifizierten Polymer unterbunden und nach der Pyrolyse eine homogene Verteilung des Übergangsmetalloxids in dem amorphen SiOC möglich (**Kapitel 4.2.1**). Neben der feinen Dispergierung wirkt auch die Einbettung in die amorphe Matrix einer Agglomeration des HfO<sub>2</sub> entgegen. Die homogene Verteilung der HfO<sub>2</sub> Nanopartikel im Bulkmaterial führt zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität im Vergleich zum reinen Siliciumoxycarbid. Insbesondere die ab 1400 °C ablaufende Festkörperreaktion des Hafniumdioxids mit amorphem Silica der Matrix unter Bildung von Hafnon führt zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität. Die Zersetzung der keramischen Matrix verringert sich, da die Bildung des Silicats parallel zur carbothermischen Reaktion des α-SiO<sub>2</sub> zu β-SiC abläuft. So beträgt der Massenverlust des reinen SiOC nach fünfstündiger Auslagerung bei 1600 °C in Argon etwa 48.8 %, während dieser durch die Hf-Modifizierung mit 18.28 % (10HfOR\_PMS) bzw. 8.56 % (30HfOR\_PMS) deutlich herabgesetzt wird. Aufgrund der Ausgasung von Pyrolysegasen und der hohen Volumenschrumpfung bei der Herstellung ternärer Keramiken über die Polymer-Route können sich (Mikro-)Risse oder andere Defekte ausbilden. Zusätzlich werden durch den Zersetzungsprozess Poren in der amorphen Matrix generiert. Die Volumenschrumpfung nach der Pyrolyse beträgt für das reine SiOC etwa 55.4 %, wohingegen die

Volumenschrumpfung des SiHfOC lediglich 10.5 % bis 31.3 % beträgt. Ein ähnlicher Trend zeigt sich für die offene Porosität, welche von 18.2 % (PMS) auf etwa 2.3 % (10HfOR\_PMS) abnimmt.

Wie in **Kapitel 4.2.3** beschrieben, kann eine weitere Optimierung dieser Parameter über eine druckassistierte Herstellung erfolgen. Heißgepresste keramische Nanokomposite zeigen eine deutlich geringere offene Porosität als die drucklos ausgelagerten Proben. Das Heißpressen ermöglicht die Herstellung von rissfreien Monolithen rechtwinkliger Geometrie mit bis zu 6 cm Kantenlänge. Aufgrund der besseren Verdichtung ist HP-SiHfOC noch formstabiler als die drucklos ausgelagerten keramischen Nanokomposite. Durch die kurzzeitige Auslagerung oberhalb der Glasübergangstemperatur werden die Poren durch viskoses Fließen der Matrix eliminiert und eine hohe Verdichtung erreicht, ohne dass merkliche Zersetzung des amorphen SiOC eintritt. Nach dem Heißpressen wird ähnlich wie im Fall der bei 1300 °C drucklos ausgelagerten Proben ein keramisches Nanokomposit erzeugt, in dem sphärische t-HfO<sub>2</sub> Nanopartikel in der amorphen Matrix dispergiert sind. Zwar ist durch die höhere Prozesstemperatur die Matrix deutlich phasensepariert, dennoch bietet das Heißpressen eine Möglichkeit, die Keramiken oberhalb der Glasübergangstemperatur zu verdichten ohne die chemische Zusammensetzung zu beeinflussen.

Neben der Herstellung der keramischen Nanokomposite und der Charakterisierung ihrer Mikrostruktur mittels spektroskopischer und mikroskopischer Methoden, werden zusätzlich weitere Parameter wie der thermische Ausdehnungskoeffizient oder die Kriechbeständigkeit bestimmt. Die bis zu 1400 °C durchgeführten Druckkriechexperimente zeigen, dass mit der Hf-Modifizierung die Glasübergangstemperaturen verringert werden (siehe **Kapitel 4.2.4**). So beträgt diese für HP-SiOC etwa 1328 °C und für HP-SiHfOC ca. 1221 °C. Der Abfall der Glasübergangstemperatur als auch der Viskosität ist mit dem deutlich geringeren freien Kohlenstoffgehalt in den SiHfOC-Keramiken korrelierbar. Weiterhin ist in der Arbeit erstmals ein numerischer Ansatz beschrieben, der eine Vorhersage der Viskositätswerte unter Verwendung der a-SiO<sub>2</sub> Domänengröße erlaubt. Zudem kann gezeigt werden, dass der Stressexponent ungefähr gleich eins ist, und somit das Kriechen unter Belastung durch viskoses Fließen erfolgt. Aufgrund der niedrigen Viskosität des SiHfOC bei hohen Temperaturen kann bei Betrieb nahe der Glasübergangstemperatur eine Selbstheilung vorhandener Defekte im keramischen Nanokomposit erfolgen.

Auch die Bestimmung der hydrothermalen Korrosionsraten bei moderaten Temperaturen bis 250 °C ist Bestandteil dieser Arbeit und wird in **Kapitel 4.2.5** diskutiert. Es zeigt sich eine signifikante Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit nach der Modifizierung des SiOC mit

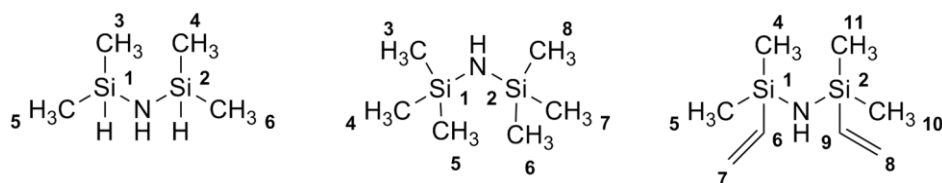
Hafnium. So beträgt die hydrothermale Korrosionsrate von HP-SiOC bei 200 °C etwa  $9.3 \times 10^{-3}$  [mg/cm<sup>2</sup>h], während für HP-SiHfOC eine Rate von  $3.16 \times 10^{-3}$  [mg/cm<sup>2</sup>h] bestimmt wird. Die Rasterelektronenmikroskopie an den keramischen Nanokompositen zeigt eine deutlich geringere, durch aktive Korrosion bedingte Degradation der Oberfläche. Auch die unter hydrothermalen Bedingungen induzierte t-m-Phasenumwandlung von HfO<sub>2</sub> bleibt fast vollkommen aus, ähnlich wie bereits für SiZrOC festgestellt. Die Ursache für die hohe Stabilität ist die Einbettung der nanopartikulären Metalloxidphase in amorphem SiOC und dem daraus resultierenden verringerten Kontakt derselben mit dem korrosiven Medium. Andererseits wird durch die geringe Löslichkeit des HfO<sub>2</sub> unter diesen Bedingungen die Korrosion der amorphen Matrix reduziert.

Sollte die Beschichtung eines Substrates mit dem keramischen Nanokomposit SiHfOC gelingen, ist eine Verwendung als EBC vorstellbar. Die Kenntnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des HP-SiHfOC ist somit eine Notwendigkeit und wird in **Kapitel 4.2.6** für 30HfOR\_PMS von RT bis zu etwa 1100 °C zu  $3.2 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> bestimmt. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem Wert für HP-SiOC und zeigt, dass durch die Modifizierung mit Hafnium keine Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bewirkt wird, obwohl dieser für das Hafniumdioxid etwa  $6.5 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> beträgt. Dieses kann einerseits mit dem geringen Volumenanteil der Metalloxidphase von lediglich 4.5 Vol.-% und andererseits mit der Elastizität des SiOC und dem Abbau von Spannungen im Komposit zusammenhängen. ROUXEL et al. bestimmten den CTE für stöchiometrisches SiOC (D<sup>HTH</sup> 0.5) zu  $3.12 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, wodurch deutlich wird, dass der freie Kohlenstoff im PMS-abgeleiteten SiOC keinen nennenswerten Einfluss auf den Ausdehnungskoeffizienten hat.

Letztendlich zeigen die experimentellen Befunde, dass insbesondere die keramischen SiOC / HfO<sub>2</sub> Nanokomposite aufgrund ihrer hohen hydrothermalen Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitig gutem Hochtemperaturverhalten ein Potential als EBC haben. Erste Oxidationsversuche zeigen, dass SiHfOC nach 200 h Auslagerung an Luft bei einer Temperatur von 1500 °C eine Massenänderung von 2.6 % zeigen. Die während der Oxidation sich in situ bildende Passivierungsschicht aus Hafnon verhindert eine weitere Degradation des Materials. Desweiteren beeinflussen der freie Kohlenstoff und die Zusammensetzung des Siliciumoxycarbids signifikant das Kriechverhalten und die Glasübergangstemperatur der Nanokomposite, was in weiterführenden Studien im Detail zu untersuchen ist.

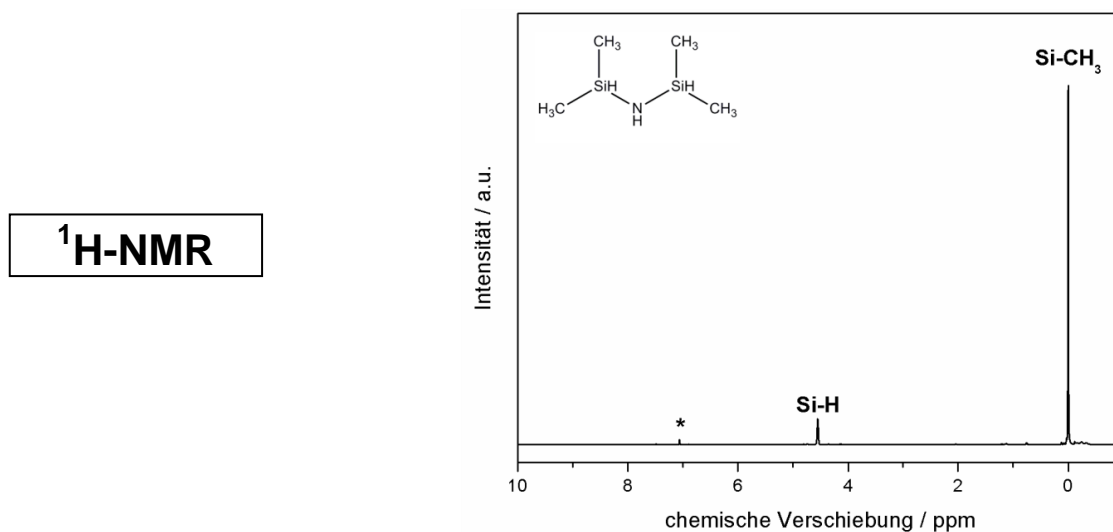
## 6 Anhang

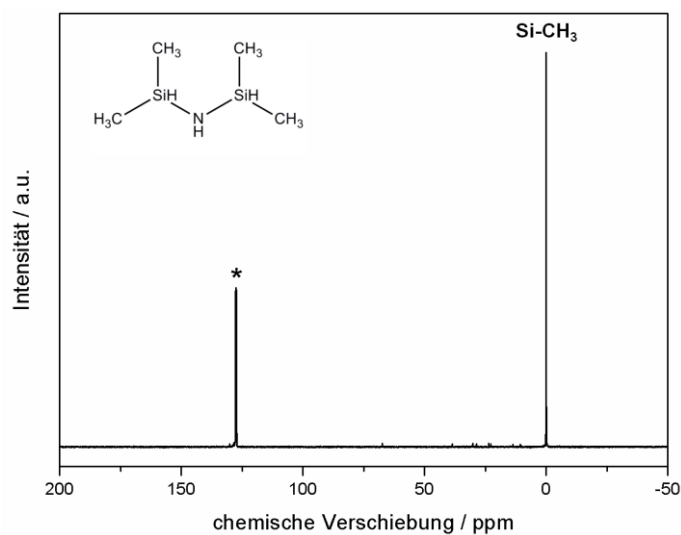
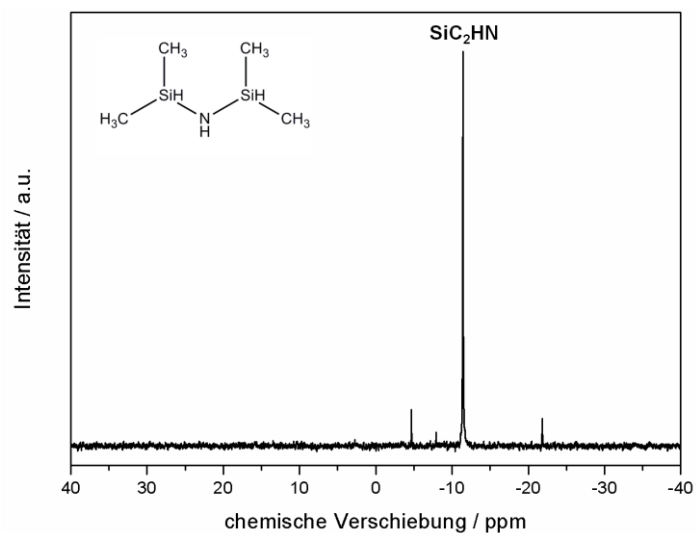
In diesem Abschnitt werden die NMR spektroskopischen relevanten Daten der verwendeten (Poly-)Silazane dargestellt und die Signale zugeordnet. Weitere Informationen wie Integralfäche oder der chemischen Verschiebung sind in der Zusammenfassung angegeben. In **Abbildung 6-1** sind die in dieser Arbeit verwendeten Disilazane gezeigt, die zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus herangezogen worden sind.



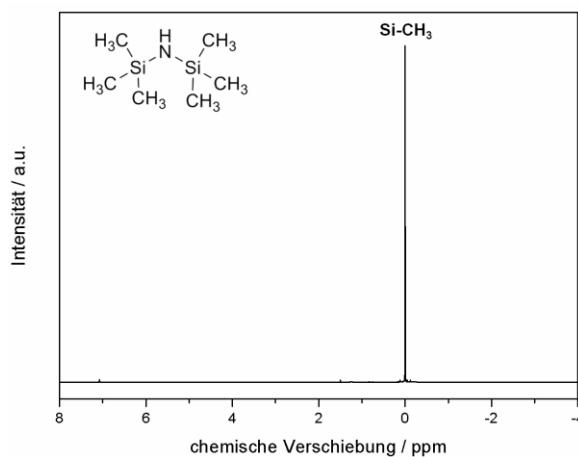
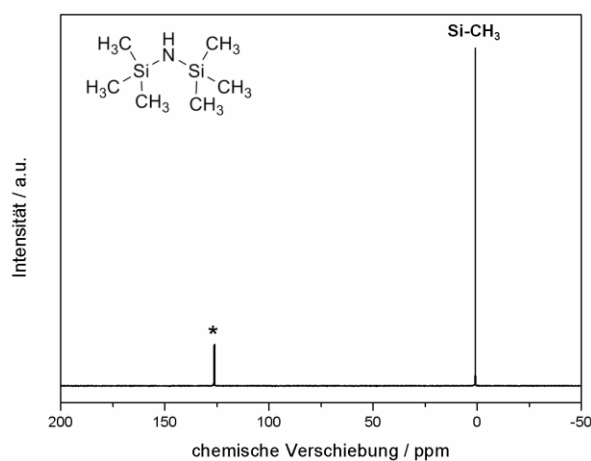
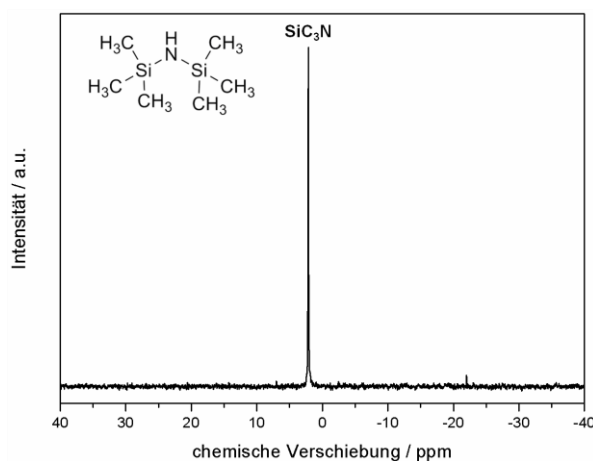
**Abbildung 6-1:** Die Modellverbindungen Tetramethyldisilazan (**DS1**), Hexamethyldisilazan (**DS2**) und Tetramethyldivinylidisilazan (**DS3**) zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus (von links nach rechts). Die Nummerierung dient der Zuordnung der Kohlenstoff- und Silicium-Atome im entsprechenden NMR-Spektrum.

### 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan (DS1)

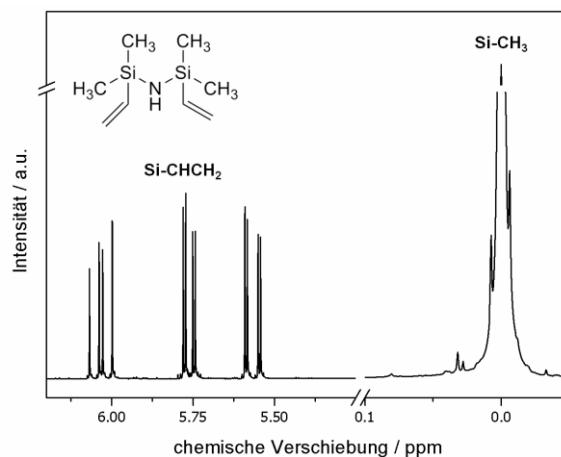
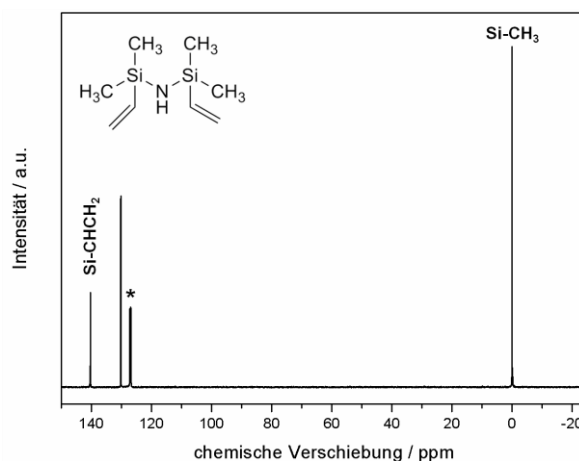
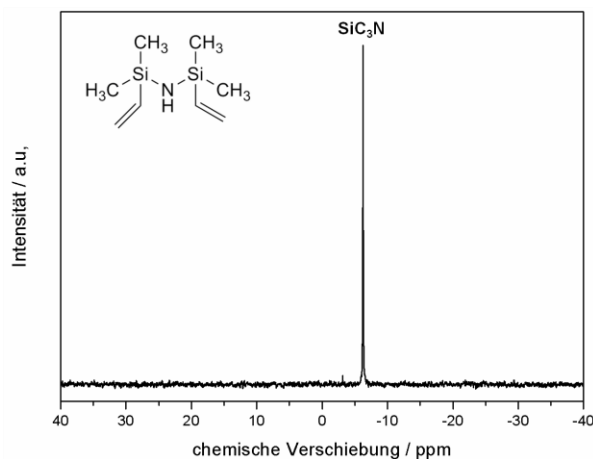


**$^{13}\text{C}$ -NMR** **$^{29}\text{Si}$ -NMR**Zusammenfassung

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta = 0.003$  ppm (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$  Hz, 12 H), 4.552 ppm (bs, 2 H), 7.26 ppm (\*  $\text{d}_6$ -Benzol);  $^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz, BB,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta = 0.003$  ppm (C-3, C-4, C-5, C-6), 128 ppm (\*  $\text{d}_6$ -Benzol);  $^{29}\text{Si}$ -DEPT (500 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta = -11.42$  ppm (Si-1, Si-2)

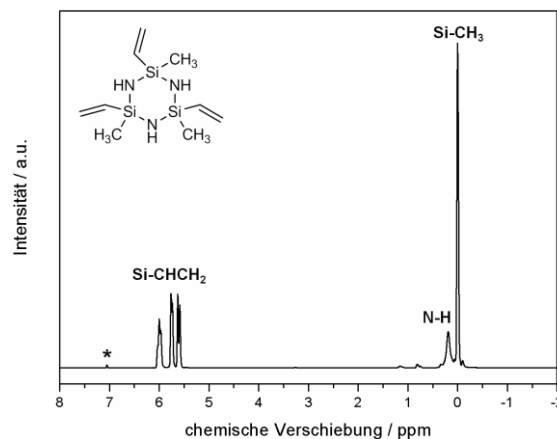
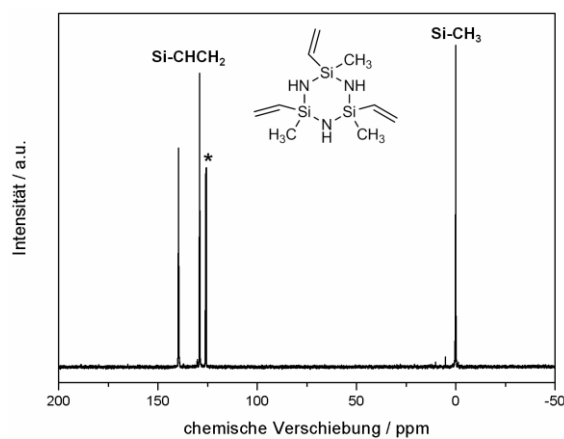
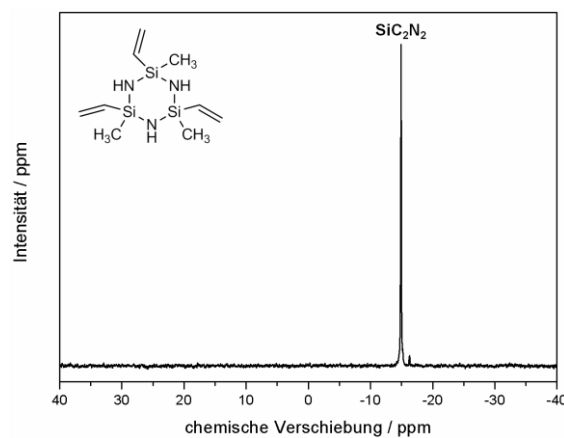
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (DS2) **$^1\text{H}$ -NMR** **$^{13}\text{C}$ -NMR** **$^{29}\text{Si}$ -NMR**Zusammenfassung

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta = 0.000$  ppm (s, 18 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz, BB,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta = 0.90$  ppm (C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8);  $^{29}\text{Si}$ -DEPT (500 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta = 2.14$  ppm (Si-1, Si-2)

Tetramethyldivinylidisilazan (DS3) **$^1\text{H}$ -NMR** **$^{13}\text{C}$ -NMR** **$^{29}\text{Si}$ -NMR**Zusammenfassung

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $d_6$ -Benzol) –  $\delta = 0.000$  ppm (s, 12 H), 5.567 ppm (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 20.3$  Hz, 3.9 Hz, 2 H), 5.762 ppm (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 14.7$  Hz, 3.9 Hz, 2 H), 6.033 ppm (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 20.3$  Hz, 14.7 Hz, 2 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz, BB,  $d_6$ -Benzol) –  $\delta = 0.004$  ppm (C-4, C-5, C-10, C-11), 130.216 ppm (C-7, C-8), 140.358 ppm (C-6, C-9);  $^{29}\text{Si}$ -DEPT (500 MHz,  $d_6$ -Benzol) –  $\delta = 6.26$  ppm (Si-1, Si-2)

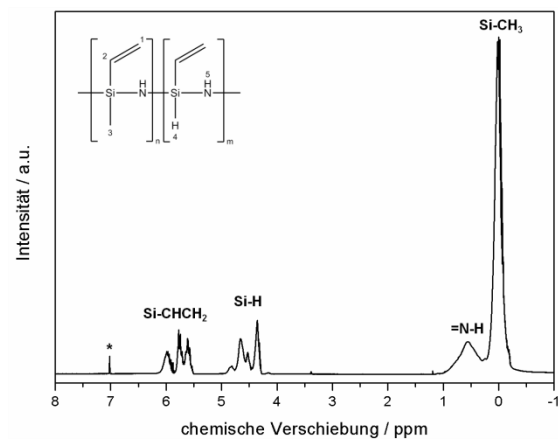


1,3,5-Trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisilazan **$^1\text{H}$ -NMR** **$^{13}\text{C}$ -NMR** **$^{29}\text{Si}$ -NMR**Zusammenfassung

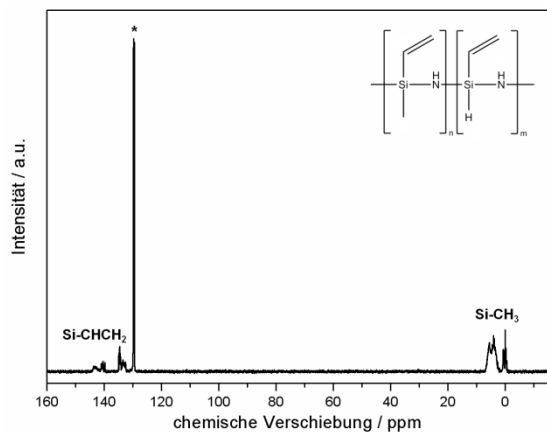
$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $d_6$ -Benzol) –  $\delta$  = 0.000 ppm (bs, 9 H), 5.607 ppm (bs, 3 H), 5.746 ppm (bs, 3 H), 5.998 ppm (bs, 3 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz, BB,  $d_6$ -Benzol) –  $\delta$  = 2.339 ppm (C-1, C-2, C-3), 131.193 ppm (C-4, C-5, C-6), 141.805 ppm (C-7, C-8, C-9);  $^{29}\text{Si}$ -DEPT (500 MHz,  $d_6$ -Benzol) –  $\delta$  = -22.8 ppm (Si-1, Si-2)

**KION HTT 1800**

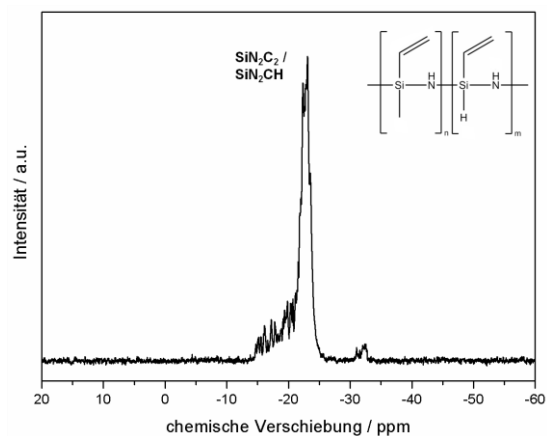
**$^1\text{H}$ -NMR**



**$^{13}\text{C}$ -NMR**



**$^{29}\text{Si}$ -NMR**



Zusammenfassung

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta$  = 0.016 ppm (bs, 19.45 H), 0.555 ppm (bs, 4.77 H), 4.2 – 4.8 ppm (bs, 3.75 H), 5.85 – 5.50 ppm (bs, 2.13 H), 6.10 – 5.85 ppm (bs, 1.00 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz, BB,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta$  = 0.016 ppm (C-3), 134.6 – 133.0 ppm (C-2), 143.5 – 140.5 ppm (C-1);  $^{29}\text{Si}$ -DEPT (500 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzol) –  $\delta$  = -14.911 ppm (Si-1, Si-2, Si-3)

## 7 Literaturverzeichnis

1. H. W. Hennicke, *Zum Begriff Keramik und zur Einteilung keramischer Werkstoffe*. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1967. **44**: S. 3.
2. W. D. Kingery, H. K. Bowen und D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*. 2. Auflage, 1976, New York: Wiley.
3. N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*. 1. Auflage, 1988, Weinheim: VCH.
4. L. Wang, R. W. Snidle und L. Gu, *Rolling contact silicon nitride bearing technology: a review of recent research*. Wear, 2000. **246**(1-2): S. 159-173.
5. B. Bhushan und L. B. Sibley, *Silicon Nitride Rolling Bearings for Extreme Operating Conditions*. ASLE Transactions, 1982. **25**(4): S. 417-428.
6. S. Hampshire, *Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties*. JAMME, 2007. **24**(1): S. 8.
7. F. L. Riley, *Silicon Nitride and Related Materials*. J. Am. Ceram. Soc., 2000. **83**(2): S. 245-265.
8. R. Riedel, G. Mera, R. Hauser und A. Klonczynski, *Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications - A review*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2006. **114**(1330): S. 425-444.
9. R. Riedel, G. Passing, H. Schonfelder und R. J. Brook, *Synthesis of Dense Silicon-Based Ceramics at Low-Temperatures*. Nature, 1992. **355**(6362): S. 714-717.
10. Z.-C. Wang, F. Aldinger und R. Riedel, *Novel Silicon-Boron-Carbon-Nitrogen Materials Thermally Stable up to 2200°C*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(10): S. 2179-2183.
11. K. Matsunaga, Y. Iwamoto, C. A. J. Fisher und H. Matsubara, *Molecular Dynamics Study of Atomic Structures in Amorphous Si-C-N Ceramics*. J. Ceram. Soc. Jpn., 1999. **107**(11): S. 7.
12. K. Matsunaga und Y. Iwamoto, *Molecular Dynamics Study of Atomic Structure and Diffusion Behavior in Amorphous Silicon Nitride Containing Boron*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(10): S. 2213-2219.
13. M. Amkreutz und T. Frauenheim, *Understanding precursor-derived amorphous Si-C-N ceramics on the atomic scale*. Phys. Rev. B, 2002. **65**(13): S. 134113.
14. E. Ionescu, C. Linck, C. Fasel, M. Müller, H. J. Kleebe und R. Riedel, *Polymer-Derived SiOC/ZrO<sub>2</sub> Ceramic Nanocomposites with Excellent High-Temperature Stability*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(1): S. 241-250.
15. A. Saha, S. R. Shah und R. Raj, *Amorphous silicon carbonitride fibers drawn from alkoxide modified Ceraset (TM)*. J. Am. Ceram. Soc., 2003. **86**(8): S. 1443-1445.
16. A. Saha, S. R. Shah und R. Raj, *Oxidation Behavior of SiCN–ZrO<sub>2</sub> Fiber Prepared from Alkoxide-Modified Silazane*. J. Am. Ceram. Soc., 2004. **87**(8): S. 1556-1558.
17. C. E. Curtis, L. M. Doney und J. R. Johnson, *Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide*. J. Am. Ceram. Soc., 1954. **37**(10): S. 458-465.
18. R. Ruh und P. W. Corfield, *Crystal Structure of Monoclinic Hafnia and Comparison with Monoclinic Zirconia*. J. Am. Ceram. Soc., 1970. **53**(3): S. 126-129.
19. R. Ruh und V. A. Patel, *Phase Relations in HfO<sub>2</sub>-Hf System*. Am. Ceram. Soc. Bull., 1970. **49**(4): S. 491-492.
20. J. Homeny, G. G. Nelson, S. W. Paulik und S. H. Risbud, *Comparison of the Properties of Oxycarbide and Oxynitride Glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 1987. **70**(5): S. C114-C116.
21. J. Homeny, G. G. Nelson und S. H. Risbud, *Oxycarbide Glasses in the Mg-Al-Si-O-C System*. J. Am. Ceram. Soc., 1988. **71**(5): S. 386-390.
22. W. H. Zachariasen, *Note on a Relation between the Atomic Arrangement in Certain Compounds, Groups and Molecules and the Number of Valence Electrons*. Phys. Rev., 1932. **40**(6): S. 914-916.
23. T. A. Ingles und P. Popper, *The Preparation and Properties of Boron Nitride*. Angew. Chem. Int. Ed., 1959. **71**(20): S. 653-653.
24. O. Glemser und P. Naumann, *Über den Thermischen Abbau von Siliciumdiimid Si(NH)<sub>2</sub>*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1959. **298**(3-4): S. 134-141.

25. W. C. Schumb und L. H. Towle, *The Partial Ammonolysis of Silicon Tetrachloride*. J. Am. Chem. Soc., 1953. **75**(23): S. 6085-6086.
26. E. Kroke, Y. L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel und R. Riedel, *Silazane derived ceramics and related materials*. Mater. Sci. Eng. R., 2000. **26**(4-6): S. 97-199.
27. R. Fessenden und J. S. Fessenden, *The Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds*. Chem. Rev., 1961. **61**(4): S. 361-388.
28. M. Birot, J.-P. Pillot und J. Dunogues, *Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics*. Chem. Rev., 1995. **95**(5): S. 1443-1477.
29. H. Bürger, M. Schulze und U. Wannagat, *Hexachlorcyclotrisilazan*. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1967. **3**(2): S. 43-46.
30. T. Hirai und S. Hayashi, *Synthesis of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  by Chemical Vapor Deposition*. J. Am. Ceram. Soc., 1981. **64**(6): S. C88-C89.
31. Y. Abe und T. Gunji, *Oligo- and polysiloxanes*. Prog. Polym. Sci., 2004. **29**(3): S. 149-182.
32. J. Chojnowski, M. Cypryk und J. Kurjata, *Organic polysilanes interrupted by heteroatoms*. Prog. Polym. Sci., 2003. **28**(5): S. 691-728.
33. A. F. Hollemann und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage, 1995, Berlin New York: Walter de Gruyter.
34. V. A. Lavrenko, S. Jonas und R. Pampuch, *Petrographic and X-ray identification of phases formed by oxidation of silicon carbide*. Ceram. Int., 1981. **7**(2): S. 75-76.
35. R. Pampuch, W. S. Ptak, S. Jonas und J. Stoch, *Formation of Ternary Si-O-C Phase(s) During Oxidation of SiC*. Energy and Ceramics, Proceedings of the 4th International Meeting on Modern Ceramics Technologies (CIMTEC), 1979: S. 14.
36. R. Pampuch, W. S. Ptak, S. Jonas und J. Stoch, *The Nature of Si-O-C Phase(s) Formed During Oxidation of SiC*. Proceedings of the 9th International Symposium on Reactivity of Solids, 1980. **2**: S. 4.
37. J. Lipowitz, H. A. Freeman, R. T. Chen und E. R. Prack, *Composition and structure of ceramic fibers prepared from polymer precursors*. Adv. Ceram. Mater., 1987. **2**(2): S. 121-128.
38. V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin und A. Vioux, *Organosilicon gels containing silicon-silicon bonds, precursors to novel silicon oxycarbide compositions*. J. Non-Cryst. Solids, 1992. **144**: S. 287-297.
39. V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin und A. Vioux, *Silicon oxycarbide glasses with low O/Si ratio from organosilicon precursors*. J. Non-Cryst. Solids, 1994. **176**(1): S. 33-44.
40. V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin und A. Vioux, *Thermal redistribution reactions in crosslinked polysiloxanes*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1992. **30**(4): S. 613-623.
41. V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin und A. Vioux, *Thermal reactions occurring during pyrolysis of crosslinked polysiloxane gels, precursors to silicon oxycarbide glasses*. J. Non-Cryst. Solids, 1992. **147-148**: S. 52-55.
42. H. Zhang und C. G. Pantano, *Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(4): S. 958-963.
43. Y. Iwamoto, W. Völger, E. Kroke, R. Riedel, T. Saitou und K. Matsunaga, *Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Organometallic Precursors*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(10): S. 2170-2178.
44. G. M. Renlund, S. Prochazka und R. H. Doremus, *Silicon Oxycarbide Glasses .2. Structure and Properties*. J. Mater. Res., 1991. **6**(12): S. 2723-2734.
45. T. Varga, A. Navrotsky, J. L. Moats, R. M. Morcos, F. Poli, K. Müller, A. Saha und R. Raj, *Thermodynamically Stable  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  Polymer-Like Amorphous Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2007. **90**(10): S. 3213-3219.
46. R. M. Morcos, A. Navrotsky, T. Varga, Y. Blum, D. Ahn, F. Poli, K. Müller und R. Raj, *Energetics of  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  Polymer-Derived Ceramics Prepared Under Varying Conditions*. J. Am. Ceram. Soc., 2008. **91**(9): S. 2969-2974.
47. R. Riedel und I. Chen, *Ceramics Science and Technology, Volume 3, Synthesis and Processing*. 1. Auflage, 2011: VCH.
48. F. E. Wagstaff und K. J. Richards, *Kinetics of Crystallization of Stoichiometric  $\text{SiO}_2$  Glass in  $\text{H}_2\text{O}$  Atmospheres*. J. Am. Ceram. Soc., 1966. **49**(3): S. 118-121.

49. P. Greil und M. Seibold, *Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication*. J. Mater. Sci., 1992. **27**(4): S. 1053-1060.
50. P. Greil, *Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers*. J. Am. Ceram. Soc., 1995. **78**(4): S. 835-848.
51. P. Greil, *Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 1998. **18**(13): S. 1905-1914.
52. R. Raj, *Separation of Cavitation-Strain and Creep-Strain During Deformation*. J. Am. Ceram. Soc., 1982. **65**(3): S. C46.
53. L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H. J. Kleebe und R. Raj, *Newtonian Viscosity of Amorphous Silicon Carbonitride at High Temperature*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(5): S. 1349-1352.
54. R. Riedel, L. M. Ruswisch, L. An und R. Raj, *Amorphous Silicoboron Carbonitride Ceramic with Very High Viscosity at Temperatures above 1500°C*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(12): S. 3341-3344.
55. R. R. Harshe, *Synthesis and Processing of Amorphous Si(Al)OC Bulk Ceramics: High Temperature Properties and Applications*, Dissertation, Institut für Materialwissenschaft. 2004, TU Darmstadt
56. T. Rouxel, G.-D. Soraru und J. Vicens, *Creep Viscosity and Stress Relaxation of Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(5): S. 1052-1058.
57. M. Sternitzke, *Structural ceramic nanocomposites*. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**(9): S. 1061-1082.
58. T. Rouxel, G. Massouras und G.-D. Soraru, *High Temperature Behavior of a Gel-Derived SiOC Glass: Elasticity and Viscosity*. J. Sol-Gel Sci. Techn., 1999. **14**(1): S. 87-94.
59. H. J. McSkimin, *Measurement of Elastic Constants at Low Temperatures by Means of Ultrasonic Waves - Data for Silicon and Germanium Single Crystals, and for Fused Silica*. J. Appl. Phys., 1953. **24**(8): S. 988-997.
60. G. J. Dienes, *The temperature-dependence of the elastic moduli of vitreous silica*. J. Phys. Chem. Solids, 1958. **7**(4): S. 290-294.
61. T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, M. Huger, C. Gault, J.-L. Besson und S. Testu, *Temperature dependence of Young's modulus in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics: roles of sintering additives and of SiC-particle content*. Acta Mater, 2002. **50**(7): S. 1669-1682.
62. R. Roy, R. A. Roy und D. M. Roy, *Alternative perspectives on "quasi-crystallinity": Non-uniformity and nanocomposites*. Mater. Lett., 1986. **4**(8-9): S. 323-328.
63. P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana und F. Wypych, *Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities*. Mater. Res., 2009. **12**: S. 1-39.
64. R. E. Newnham, D. P. Skinner und L. E. Cross, *Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites*. Mater. Res. Bull., 1978. **13**(5): S. 525-536.
65. C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland und G. Srinivasan, *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. J. Appl. Phys., 2008. **103**(3): S. 31101.
66. S. Komarneni, *Feature article. Nanocomposites*. J. Mater. Chem., 1992. **2**(12): S. 1219-1230.
67. O. Kamigaito, *What Can Be Improved by Nanometer Composites?* J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 1991. **38**(3): S. 7.
68. N. Claussen, *Fracture Toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an Unstabilized ZrO<sub>2</sub> Dispersed Phase*. J. Am. Ceram. Soc., 1976. **59**(1-2): S. 49-51.
69. J. Fang, M. P. Harmer und H. M. Chan, *Evaluation of subgrain formation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposites*. J. Mater. Sci., 1997. **32**(13): S. 3427-3433.
70. C. C. Anya, *Microstructural nature of strengthening and toughening in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC(p) nanocomposites*. J. Mater. Sci., 1999. **34**(22): S. 5557-5567.
71. L. P. Ferroni, G. Pezzotti, T. Isshiki und H. J. Kleebe, *Determination of amorphous interfacial phases in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites by computer-aided high-resolution electron microscopy*. Acta Mater., 2001. **49**(11): S. 2109-2113.
72. B. Baron, C. S. Kumar, G. Le Gonidec und S. Hampshire, *Comparison of different alumina powders for the aqueous processing and pressureless sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposites*. J. Eur. Ceram. Soc., 2002. **22**(9-10): S. 1543-1552.
73. L. A. Timms, C. B. Ponton und M. Strangwood, *Processing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites - part 2: green body formation and sintering*. J. Eur. Ceram. Soc., 2002. **22**(9-10): S. 1569-1586.

74. Y. L. Dong, F. M. Xu, X. L. Shi, C. Zhang, Z. J. Zhang, J. M. Yang und Y. Tan, *Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized  $Al_2O_3/SiC$  composites*. Mater. Sci. Eng. A, 2009. **504**(1-2): S. 49-54.
75. S. Bhaduri, *Recent developments in ceramic nanocomposites*. J. Miner. Met. Mater. Soc., 1998. **50**(1): S. 44-51.
76. S. Veprek, *The search for novel, superhard materials*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1999. **17**(5): S. 2401-2420.
77. S. Veprek und M. Jilek, *Superhard nanocomposite coatings. From basic science toward industrialization*. Pure Appl. Chem., 2002. **74**(3): S. 7.
78. S. Veprek und S. Reiprich, *A concept for the design of novel superhard coatings*. Thin Solid Films, 1995. **268**(1-2): S. 64-71.
79. C. Seong-Min und A. Hideo, *Nanocomposites - a new material design concept*. Sci. Technol. Adv. Mat., 2005. **6**(1): S. 2.
80. M. Cain und R. Morrell, *Nanostructured ceramics: a review of their potential*. Appl. Organomet. Chem., 2001. **15**(5): S. 321-330.
81. H. J. Hwang, T. Nagai, M. Sando, M. Toriyama und K. Niihara, *Fabrication of piezoelectric particle-dispersed ceramic nanocomposite*. J. Eur. Ceram. Soc., 1999. **19**(6-7): S. 993-997.
82. K. Niihara, *New Design Concept of Structural Ceramics - Ceramic Nanocomposites*. Nippon Seram. Kyo. Gak., 1991. **99**(10): S. 974-982.
83. A. Belyakov, *Problems in making a dense nanoceramic*. Refract. Ind. Ceram., 2009. **50**(2): S. 136-141.
84. R. Harshe, C. Balan und R. Riedel, *Amorphous  $Si(Al)OC$  ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications*. J. Eur. Ceram. Soc., 2004. **24**(12): S. 3471-3482.
85. B. Alonso und C. Sanchez, *Structural investigation of polydimethylsiloxane-vanadate hybrid materials*. J. Mater. Chem., 2000. **10**(2): S. 377-386.
86. M. Fukushima, E. Yasuda, Y. Nakamura und Y. Tanabe, *Pyrolysis Behavior of Organic-Inorganic Hybrids with  $Si-O-Nb/Si-O-Ta$  Oxygen Bridged Heterometallic Bonds*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2003. **111**(1299): S. 857-859.
87. M. Fukushima, E. Yasuda, Y. Nakamura, Y. Teranishi, K. Nakamura und Y. Tanabe, *Oxidation Behavior of Free Carbon and Silicon Oxycarbide in  $Si-Ta-C-O$  Ceramic*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2004. **112**(5): S. 4.
88. F. Hönnack und R. Riedel, *Influence of Ti-Based Fillers on the Thermal Decomposition and Phase Development of Polysiloxane Derived Materials*. Adv. Eng. Mater., 2003. **5**(3): S. 122-125.
89. S. Dirè, R. Ceccato und F. Babonneau, *Structural and Microstructural Evolution During Pyrolysis of Hybrid Polydimethylsiloxane-Titania Nanocomposites*. J. Sol-Gel Sci. Techn., 2005. **34**(1): S. 53-62.
90. S. Dirè, R. Ceccato, S. Gialanella und F. Babonneau, *Thermal evolution and crystallisation of polydimethylsiloxane-zirconia nanocomposites prepared by the sol-gel method*. J. Eur. Ceram. Soc., 1999. **19**(16): S. 2849-2858.
91. R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill und F. Aldinger, *A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000 degrees C*. Nature, 1996. **382**(6594): S. 796-798.
92. L. An, Y. Wang, L. Bharadwaj, L. Zhang, Y. Fan, D. Jiang, Y. Sohn, V. H. Desai, J. Kapat und L. C. Chow, *Silicoaluminum Carbonitride with Anomalously High Resistance to Oxidation and Hot Corrosion*. Adv. Eng. Mater., 2004. **6**(5): S. 337-340.
93. R. Toyoda, S. Kitaoka und Y. Sugahara, *Modification of perhydropolysilazane with aluminum hydride: Preparation of poly(aluminasilazane)s and their conversion into  $Si-Al-N-C$  ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008. **28**(1): S. 271-277.
94. R. Riedel, L. Toma, C. Fasel und G. Miehe, *Polymer-derived mullite- $SiC$ -based nanocomposites*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009. **29**(14): S. 3079-3090.
95. T. Plachký, Z. Lencés, L. Hric, P. Sajgalík, P. Baláz, R. Riedel und H. J. Kleebe, *Processing and mechanical properties of  $Si_3N_4$  composites employing polymer-derived  $SiAlOC$  as sintering aid*. J. Eur. Ceram. Soc., 2010. **30**(3): S. 759-767.
96. S. Lojanová, P. Tatarko, Z. Chlup, M. Hnatko, J. Dusza, Z. Lenčéš und P. Šajgalík, *Rare-earth element doped  $Si_3N_4/SiC$  micro/nano-composites - RT and HT mechanical properties*. J. Eur. Ceram. Soc., 2010. **30**(9): S. 1931-1944.
97. G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. V. Humbeeck und O. V. d. Biest, *Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature*. Rev. Sci. Instrum., 1997. **68**(12): S. 4511-4515.

98. C. Moysan, R. Riedel, R. Harshe, T. Rouxel und F. Augereau, *Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass*. J. Eur. Ceram. Soc., 2007. **27**(1): S. 397-403.
99. E. Aulbach, R. Zuo und J. Rödel, *Laser-assisted high-resolution loading dilatometer and applications*. Exp. Mech., 2004. **44**(1): S. 71-75.
100. Y. Iwamoto, K. Kikuta und S. Hirano, *Synthesis of poly-titanosilazanes and conversion into  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN ceramics*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2000. **108**(4): S. 350-356.
101. J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer und F. Aldinger, *Structure Analysis and Properties of Si-C-N Ceramics Derived from Polysilazanes*. Phys. Status Solidi A, 1998. **166**(1): S. 269-296.
102. J. Seitz, J. Bill, N. Egger und F. Aldinger, *Structural investigations of Si/C/N-ceramics from polysilazane precursors by nuclear magnetic resonance*. J. Eur. Ceram. Soc., 1996. **16**(8): S. 885-891.
103. S. J. Blanksby und G. B. Ellison, *Bond dissociation energies of organic molecules*. Accounts Chem. Res., 2003. **36**(4): S. 255-263.
104. F. Berger, M. Weinmann, F. Aldinger und K. Müller, *Solid-State NMR Studies of the Preparation of Si-Al-C-N Ceramics from Aluminum-Modified Polysilazanes and Polysilylcarbodiimides*. Chem. Mater., 2004. **16**(5): S. 919-929.
105. J.-I. Ishikawa und M. Itoh, *Dehydrogenative Coupling between Hydrosilanes and Alkynes Catalyzed by Alkoxides, Alkylmetals, and Metalamides*. J. Catal., 1999. **185**(2): S. 454-461.
106. B. Papendorf, K. Nonnenmacher, E. Ionescu, H.-J. Kleebe und R. Riedel, *Strong Influence of Polymer Architecture on the Microstructural Evolution of Hafnium-Alkoxide-Modified Silazanes upon Ceramization*. Small, 2011. **7**(7): S. 970-978.
107. C. A. Andersen, K. Keil und B. Mason, *Silicon Oxynitride: A Meteoritic Mineral*. Science, 1964. **146**(3641): S. 256-257.
108. W. R. Ryall und A. Muan, *Silicon Oxynitride Stability*. Science, 1969. **165**(3900): S. 1363-1364.
109. S. Schempp, J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill und F. Aldinger, *Study of the Atomic Structure and Phase Separation in Amorphous Si-C-N Ceramics by X-Ray and Neutron Diffraction*. Z. Naturforsch., 1998. **53a**: S. 7.
110. H. Uhlig, M. Frieß, J. Dürr, R. Bellissent, H. P. Lamparter, F. Aldinger und S. Steeb, *A diffraction study of  $\text{Si}_{0.40}\text{C}_{0.24}\text{N}_{0.36}$* . Z. Naturforsch., 1996. **51a**: S. 6.
111. H. Uhlig, *Local order of polymer derived amorphous  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$* . J. Appl. Phys., 1998. **83**(11): S. 5714.
112. H. J. Kleebe, *Microstructure and Stability of Polymer-Derived Ceramics; the Si-C-N System*. Phys. Status Solidi A, 1998. **166**(1): S. 297-313.
113. H. J. Kleebe, H. Störmer, S. Trassl und G. Ziegler, *Thermal stability of SiCN ceramics studied by spectroscopy and electron microscopy*. Appl. Organomet. Chem., 2001. **15**(10): S. 858-866.
114. H. J. Kleebe und H. Störmer, *TEM study of SiCN glasses: polymer architecture versus ceramic microstructure*. Key Eng. Mater., 2009. **403**: S. 4.
115. N. Resta, C. Kohler und H.-R. Trebin, *Molecular Dynamics Simulations of Amorphous Si-C-N Ceramics: Composition Dependence of the Atomic Structure*. J. Am. Ceram. Soc., 2003. **86**(8): S. 1409-1414.
116. J. Dürr, S. Schempp, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb und F. Aldinger, *X-ray and neutron small angle scattering with Si-C-N ceramics using isotopic substitution*. Solid State Ionics, 1997. **101-103**, Part 2: S. 1041-1047.
117. J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb und F. Aldinger, *An X-ray and neutron scattering investigation of precursor derived  $\text{Si}_{24}\text{C}_{43}\text{N}_{33}$  ceramics*. J. Non-Cryst. Solids, 1998. **232-234**(0): S. 155-161.
118. E. Ionescu, B. Papendorf, H. J. Kleebe, H. Breitzke, K. Nonnenmacher, G. Buntkowsky und R. Riedel, *Phase Separation of a Hafnium Alkoxide-Modified Polysilazane upon Polymer-to-Ceramic Transformation - A Case Study*. J. Eur. Ceram. Soc., 2011. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.003
119. C. Gerardin, F. Taulelle und D. Bahloul, *Pyrolysis chemistry of polysilazane precursors to silicon carbonitride 2. Solid-state NMR of the pyrolytic residues*. J. Mater. Chem., 1997. **7**(1): S. 117-126.
120. E. Ionescu, B. Papendorf, H.-J. Kleebe, F. Poli, K. Müller und R. Riedel, *Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part I: Phase and Microstructure Evolution During the Ceramization Process*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(6): S. 1774-1782.
121. D. Bahloul, M. Pereira und C. Gerardin, *Pyrolysis chemistry of polysilazane precursors to silicon carbonitride 1. Thermal degradation of the polymers*. J. Mater. Chem., 1997. **7**(1): S. 109-116.

122. C. Linck, E. Ionescu, B. Papendorf, D. Galuskova, D. Galusek und R. Riedel, *Corrosion Behavior of Silicon oxycarbide-based Ceramic Nanocomposites under hydrothermal conditions*. Int. J. Mater. Res., 2011. **accepted**.
123. M. Nogami, *Glass preparation of the  $ZrO_2$  -  $SiO_2$  system by the sol-gel process from metal alkoxides*. J. Non-Cryst. Solids, 1985. **69**(2-3): S. 415-423.
124. C. J. Brinker und G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing*. 1990, San Diego: Academic Press, Inc.
125. P. Judeinstein und C. Sanchez, *Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary*. J. Mater. Chem., 1996. **6**(4): S. 511-525.
126. S. Gross, G. Kickelbick, M. Puchberger und U. Schubert, *Mono-, di-, and trimetallic methacrylate-substituted metal oxide clusters derived from hafnium butoxide*. Monatsh. Chem., 2003. **134**(8): S. 1053-1063.
127. G. Kickelbick und U. Schubert, *Carboxylate-substituted oxotitanium and oxozirconium clusters as structural models for titania- and zirconia-based inorganic-organic hybrid materials*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1998. **519**: S. 401-406.
128. G. Kickelbick und U. Schubert, *Oxozirconium Methacrylate Clusters:  $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$  and  $Zr_4O_2(OMc)_{12}$  ( $OMc$  = Methacrylate)*. Chem. Ber., 1997. **130**(4): S. 473-478.
129. J. Caruso, T. M. Alam, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold und G. A. P. Yap, *Alcohol-alkoxide exchange between  $Sn(OBu)_4$  and  $HOBu$  in co-ordinating and non-co-ordinating solvents*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996. **13**: S. 2659-2664.
130. D. C. Bradley und M. M. Faktor, *The pyrolysis of metal alkoxides. Part 2. Kinetic studies on zirconium tetra-tert.-amyloxide*. Trans. Faraday Soc., 1959. **55**: S. 2117-2123.
131. D. C. Bradley und M. M. Faktor, *Pyrolysis of metal alkoxides. I. Thermal stability of some zirconium alkoxides*. J. Appl. Chem., 1959. **9**(8): S. 435-439.
132. D. C. Bradley, *Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials*. Chem. Rev., 1989. **89**(6): S. 1317-1322.
133. M. Nandi, D. Rhubright und A. Sen, *Pyrolytic transformation of metal alkoxides to oxides: mechanistic studies. Pyrolysis of homoleptic titanium alkoxides*. Inorg. Chem., 1990. **29**(17): S. 3065-3066.
134. S. Dire, R. Campostrini und R. Ceccato, *Pyrolysis chemistry of sol-gel-derived poly(dimethylsiloxane)-zirconia nanocomposites. Influence of zirconium on polymer-to-ceramic conversion*. Chem. Mater., 1998. **10**(1): S. 268-278.
135. M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*. 2001: Blackwell Science Ltd. S. 592.
136. M. Narisawa, H. Yasuda, R. Mori, H. Mabuchi, K. Oka und Y.-W. Kim, *Silicon carbide particle formation from carbon black/polymethylsilsesquioxane mixtures with melt pressing*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2008. **116**(1349): S. 121-125.
137. J. D. Mackenzie und M. E. Smith, *Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials*, Vol. 6. 2002, Oxford: Pergamon-Elsevier.
138. E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak und G. Engelhardt, *Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc., 1981. **103**(17): S. 4992-4996.
139. E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt und A. R. Grimmer, *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR*. J. Am. Chem. Soc., 1980. **102**(15): S. 4889-4893.
140. J. S. Hartman, R. L. Millard und E. R. Vance,  *$^{29}Si$  magic angle spinning NMR and DTA study of thermal crystallization of sphene and zircon gels*. J. Mater. Sci., 1990. **25**(6): S. 2785-2790.
141. M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin und A. Vioux, *Mixed oxides  $SiO_2$ - $ZrO_2$  and  $SiO_2$ - $TiO_2$  by a non-hydrolytic sol-gel route*. J. Mater. Chem., 1996. **6**(10): S. 1665-1671.
142. S. Dire, R. Ceccato, S. Gialanella und F. Babonneau, *Thermal evolution and crystallisation of polydimethylsiloxane-zirconia nanocomposites prepared by the sol-gel method*. J. Eur. Ceram. Soc., 1999. **19**(16): S. 2849-2858.
143. J. Brus und J. Dybal, *Solid-state NMR study of structure, size and dynamics of domains in hybrid siloxane networks*. Polymer, 2000. **41**(14): S. 5269-5282.



144. J. Brus, F. Kolár, V. Machovic und J. Svítlová, *Structure of silicon oxycarbide glasses derived from poly(methylsiloxane) and poly[methyl(phenyl)siloxane] precursors*. J. Non-Cryst. Solids, 2001. **289**(1-3): S. 62-74.
145. H.-J. Kleebe, C. Turquat und G. D. Sorarù, *Phase Separation in an SiCO Glass Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(5): S. 1073-1080.
146. H. J. Kleebe, G. Gregori, F. Babonneau, Y. D. Blum, D. B. MacQueen und S. Masse, *Evolution of C-rich SiOC ceramics - Part I. Characterization by integral spectroscopic techniques: Solid-state NMR and Raman spectroscopy*. Int. J. Mater. Res., 2006. **97**(6): S. 699-709.
147. G. Gregori, H. J. Kleebe, Y. D. Blum und F. Babonneau, *Evolution of C-rich SiOC ceramics - Part II. Characterization by high lateral resolution techniques: electron energy-loss spectroscopy, high-resolution TEM and energy-filtered TEM*. Int. J. Mater. Res., 2006. **97**(6): S. 710-720.
148. I. Menapace, G. Mera, R. Riedel, E. Erdem, R. A. Eichel, A. Pauletti und G. A. Appleby, *Luminescence of heat-treated silicon-based polymers: promising materials for LED applications*. J. Mater. Sci., 2008. **43**(17): S. 5790-5796.
149. R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin und A. Vioux, *<sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance study of the structure of silicon oxycarbide glasses derived from organosilicon precursors*. J. Mater. Sci., 1995. **30**(9): S. 2313-2318.
150. H. Brequel, J. Parmentier, G. D. Sorar, L. Schiffini und S. Enzo, *Study of the phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment*. Nanostruct. Mater., 1999. **11**(6): S. 721-731.
151. H. Brequel, J. Parmentier, S. Walter, R. Badheka, G. Trimmel, S. Masse, J. Latournerie, P. Dempsey, C. Turquat, A. Desmartin-Chomel, L. Le Neindre-Prum, U. A. Jayasooriya, D. Hourlier, H. J. Kleebe, G. D. Soraru, S. Enzo und F. Babonneau, *Systematic structural characterization of the high-temperature behavior of nearly stoichiometric silicon oxycarbide glasses*. Chem. Mater., 2004. **16**(13): S. 2585-2598.
152. L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau und D. Bahloul, *Structural Characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses. 2. Study of the Thermal Stability of the Silicon Oxycarbide Phase*. Chem. Mater., 1995. **7**(5): S. 975-981.
153. R. Riedel, L. Toma, E. Janssen, J. Nuffer, T. Melz und H. Hanselka, *Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(4): S. 920-924.
154. E. Ionescu, B. Papendorf, H.-J. Kleebe und R. Riedel, *Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part II: Stability Toward Decomposition and Microstructure Evolution at T >> 1000°C*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(6): S. 1783-1789.
155. A. Saugey, L. Bocquet und J. L. Barrat, *Nucleation in Hydrophobic Cylindrical Pores: A Lattice Model*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(14): S. 6520-6526.
156. A. J. Page und R. P. Sear, *Heterogeneous Nucleation in and out of Pores*. Phys. Rev. Lett., 2006. **97**(6): S. 065701.
157. D. J. Salt und G. Hornung, *Synthesis and X-Ray Study of Hafnium Silicate*. J. Am. Ceram. Soc., 1967. **50**(10): S. 549-550.
158. H. S. C. O'Neill, *Free energy of formation of zircon and hafnon*. Am. Mineral., 2006. **91**(7): S. 1134-1141.
159. A. J. G. Ellison und A. Navrotsky, *Enthalpy of Formation of Zircon*. J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(6): S. 1430-1433.
160. J. A. Johnson, C. M. Hrenya und A. W. Weimer, *Intrinsic Reaction and Self-Diffusion Kinetics for Silicon Carbide Synthesis by Rapid Carbothermal Reduction*. J. Am. Ceram. Soc., 2002. **85**(9): S. 2273-2280.
161. G. J. McCarthy, R. Roy und J. M. McKay, *Preliminary Study of Low-Temperature "Glass" Fabrication from Noncrystalline Silicas*. J. Am. Ceram. Soc., 1971. **54**(12): S. 637-638.
162. M. Decottignies, J. Phalippou und J. Zarzycki, *Synthesis of glasses by hot-pressing of gels*. J. Mater. Sci., 1978. **13**(12): S. 2605-2618.
163. E. Breval, M. Hammond und C. G. Pantano, *Nanostructural Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses and Glass-Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(11): S. 3012-3018.
164. M. Esfahanian, R. Oberacker, T. Fett und M. J. Hoffmann, *Development of Dense Filler-Free Polymer-Derived SiOC Ceramics by Field-Assisted Sintering*. J. Am. Ceram. Soc., 2008. **91**(11): S. 3803-3805.
165. J. Wan, M. J. Gasch und A. K. Mukherjee, *In-Situ Densification Behavior in the Pyrolysis Consolidation of Amorphous Si-N-C Bulk Ceramics from Polymer Precursors*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(10): S. 2165-2169.

166. P. Tartaj, C. J. Serna, J. S. Moya, J. Requena, M. Ocana, S. DeAza und F. Guitian, *The formation of zircon from amorphous  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  powders*. J. Mater. Sci., 1996. **31**(22): S. 6089-6094.
167. C. Veytizou, J. F. Quinson, O. Valfort und G. Thomas, *Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: kinetic study and modelling*. Solid State Ionics, 2001. **139**(3-4): S. 315-323.
168. S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Y. Yang, S. Stemmer, K. Kukli, M. Ritala, M. A. Leskelä, P. Fejes, A. Demkov, C. Wang, B. Y. Nguyen, D. Triyoso und P. Tobin, *Crystallization in hafnia- and zirconia-based systems*. Phys. Status Solidi B, 2004. **241**(10): S. 2268-2278.
169. A. Demkov und A. Navrotsky, *Materials Fundamental of Gate Dielectrics*. 2005, Dordrecht: Springer.
170. J. Rösler, H. Harders und M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 3. Auflage, 2008, Wiesbaden: Vieweg und Teubner.
171. G. Cseh, N. Chinh, P. Tasnadi, P. Szommer und A. Juhasz, *Indentation tests for the investigation of the plasticity of glasses*. J. Mater. Sci., 1997. **32**(7): S. 1733-1739.
172. C. Y. S. Chang, W. C. J. Wei und C. H. Hsueh, *Viscosity of Ba-B-Si-Al-O glass measured by indentation creep test at operating temperature of IT-SOFC*. J. Non-Cryst. Solids, 2011. **357**(5): S. 1414-1419.
173. F. Lofaj, F. Dorčáková und M. J. Hoffmann, *The effect of nitrogen on viscosity of La-Si-Mg-O-N glasses by compressive creep and dilatometry*. J. Mater. Sci., 2005. **40**(1): S. 47-51.
174. F. Lofaj, S. M. Wiederhorn, F. Dorčáková und M. J. Hoffmann, *The Effect of Glass Composition on Creep Damage Development in Silicon Nitride Ceramics*. Proceedings of the 11th International Congress on Fracture, 2005: S. 6.
175. S. Hampshire und M. J. Pomeroy, *Viscosities of Oxynitride Glass and the Effects on High Temperature Behaviour of Silicon Nitride-Based Ceramics* Key Eng. Mater., 2005. **287**: S. 6.
176. S. Hampshire und M. J. Pomeroy, *Oxynitride Glasses and Their Properties - Implications for High Temperature Performance of Silicon Nitride-Based Ceramics*. Key Eng. Mater., 2006. **317-318**: S. 6.
177. R. H. Doremus, *Viscosity of silica*. J. Appl. Phys., 2002. **92**(12): S. 7619-7629.
178. G. Hetherington, K. H. Jack und K. J. C., *The viscosity of vitreous silica*. Phys. Chem. Glasses, 1964. **5**: S. 7.
179. K. Tanaka, *Glass transition of covalent glasses*. Solid State Commun., 1985. **54**(10): S. 867-869.
180. M. Zhang, S. Mancini, W. Bresser und P. Boolchand, *Variation of glass transition temperature,  $T_g$ , with average coordination number,  $\langle m \rangle$ , in network glasses: evidence of a threshold behavior in the slope  $|dT_g/d\langle m \rangle|$  at the rigidity percolation threshold ( $\langle m \rangle = 2.4$ )*. J. Non-Cryst. Solids, 1992. **151**(1-2): S. 149-154.
181. M. Micoulaut und G. G. Naumis, *Glass transition temperature variation, cross-linking and structure in network glasses: A stochastic approach*. Europhys. Lett., 1999. **47**(5): S. 568.
182. S. Martínez-Crespiera, E. Ionescu, H.-J. Kleebe und R. Riedel, *Pressureless synthesis of fully dense and crack-free SiOC bulk ceramics via photo-crosslinking and pyrolysis of a polysiloxane*. J. Eur. Ceram. Soc., 2011. **31**(5): S. 913-919.
183. G. Mera, R. Riedel, F. Poli und K. Müller, *Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides)*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009. **29**(13): S. 2873-2883.
184. M. G. Segatelli, A. T. N. Pires und I. V. P. Yoshida, *Synthesis and structural characterization of carbon-rich  $SiC_xO_y$  derived from a Ni-containing hybrid polymer*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008. **28**(11): S. 2247-2257.
185. L. Chen, Z. Cai, L. Zhang, L. Lan, X. Chen und J. Zeng, *Preparation and properties of silicon oxycarbide fibers*. J. Mater. Sci., 2007. **42**(3): S. 1004-1009.
186. K. Kono und K. Takita, *Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Membran aus einem thermoplastischen Harz*. 2003. Patent-Nr. 0754488
187. R. Morrell und K. H. G. Ashbee, *High temperature creep of lithium zinc silicate glass-ceramics*. J. Mater. Sci., 1973. **8**(9): S. 1271-1277.
188. W. Ostwald, *Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I*. Coll. Polym. Sci., 1925. **36**(2): S. 99-117.
189. W. Ostwald, *Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. II*. Coll. Polym. Sci., 1925. **36**(3): S. 157-167.
190. H. Staudinger, *Über hochpolymere Verbindungen, 26. Mitteil.: Über die organischen Kolloide*. Ber. dt. chem. Ges. A/B, 1929. **62**(10): S. 2893-2909.
191. H. Staudinger, *Über die makromolekulare Chemie*. Angew. Chem., 1936. **49**(45): S. 801-813.

192. H. Staudinger und O. Schweitzer, *Über hochpolymere Verbindungen*, 40. *Mitteil.: Viscositäts-Messungen an Poly-sacchariden und Polysaccharid-Derivaten*. Ber. dt. chem. Ges. A/B, 1930. **63**(8): S. 2317-2330.
193. A. Einstein, *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Ann. Phys., 1906. **324**(2): S. 289-306.
194. A. Einstein, *Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“*. Ann. Phys., 1911. **339**(3): S. 591-592.
195. A. R. Boccaccini, K. D. Kim und G. Ondracek, *Zur Viskosität von Glasschmelzen und porösen Sintergläsern*. Materialwiss. Werkst., 1995. **26**(5): S. 263-268.
196. A. R. Boccaccini, S. Riaz und C. Moisescu, *On the viscosity of glass-crystal systems*. J. Mater. Sci. Lett., 2001. **20**(19): S. 1803-1805.
197. A. R. Boccaccini, *On the viscosity of glass composites containing rigid inclusions*. Mater. Lett., 1998. **34**(3-6): S. 285-289.
198. A. Saha, R. Raj und D. L. Williamson, *A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived SiCO*. J. Am. Ceram. Soc., 2006. **89**(7): S. 2188-2195.
199. A. Scarmi, G. D. Soraru und R. Raj, *The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K*. J. Non-Cryst. Solids, 2005. **351**(27-29): S. 2238-2243.
200. S. J. Widgeon, S. Sen, G. Mera, E. Ionescu, R. Riedel und A. Navrotsky, *<sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C Solid-State NMR Spectroscopic Study of Nanometer-Scale Structure and Mass Fractal Characteristics of Amorphous Polymer Derived Silicon Oxycarbide Ceramics*. Chem. Mater., 2010. **22**(23): S. 6221-6228.
201. A. Saha, R. Raj und D. L. Williamson, *Characterization of nanodomains in polymer-derived SiCN ceramics employing multiple techniques*. J. Am. Ceram. Soc., 2005. **88**(1): S. 232-234.
202. P. F. Becher, S. Hampshire, M. J. Pomeroy, M. J. Hoffmann, M. J. Lance und R. L. Satet, *An Overview of the Structure and Properties of Silicon-Based Oxynitride Glasses*. Int. J. Appl. Glass Sci., 2011. **2**(1): S. 63-83.
203. H. A. Schaeffer, *Oxygen and silicon diffusion-controlled processes in vitreous silica*. J. Non-Cryst. Solids, 1980. **38-39**(Part 2): S. 545-550.
204. M. L. F. Nascimento und E. D. Zanotto, *Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow, and self-diffusion in silica glass*. Phys. Rev. B, 2006. **73**(2): S. 024209.
205. M. L. F. Nascimento und E. D. Zanotto, *Diffusion processes in vitreous silica revisited*. Phys. Chem. Glasses, 2007. **48**: S. 201-217.
206. G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot und J. C. Martin, *Diffusion du silicium dans la silice amorphe*. Acta Metall., 1980. **28**(3): S. 327-333.
207. J. D. Hong, R. F. Davis und D. E. Newbury, *Self-diffusion of silicon-30 in  $\alpha$ -SiC single crystals*. J. Mater. Sci., 1981. **16**(9): S. 2485-2494.
208. Y. G. Gogotsi und V. A. Lavrenko, *Corrosion of High-Performance Ceramics*. 1992, Berlin: Springer Verlag.
209. K. G. Nickel und B. Seipel, *Corrosion penetration monitoring of advanced ceramics in hot aqueous fluids*. Mater. Res., 2004. **7**: S. 125-133.
210. K. Oda, T. Yoshio, Y. Miyamoto und M. Koizumi, *Hydrothermal Corrosion of Pure, Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride*. J. Am. Ceram. Soc., 1993. **76**(5): S. 1365-1368.
211. K. Oda und T. Yoshio, *Hydrothermal corrosion of mullite powder*. J. Mater. Sci. Lett., 1994. **13**(20): S. 1454-1456.
212. K. Oda und T. Yoshio, *Hydrothermal Corrosion of Alumina Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1997. **80**(12): S. 3233-3236.
213. S. Ishihara, H. Gu, J. Bill, F. Aldinger und F. Wakai, *Densification of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics by High-Pressure Hot Isostatic Pressing*. J. Am. Ceram. Soc., 2002. **85**(7): S. 1706-1712.
214. N. Janakiraman und F. Aldinger, *Fabrication and characterization of fully dense Si-C-N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009. **29**(1): S. 163-173.
215. K. G. Nickel und Y. G. Gogotsi, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, ed. R. Riedel. 2000, Weinheim: Wiley VCH.
216. T. Sato, T. Murakami, T. Endo, M. Shimada, K. Komeya, T. Kameda und M. Komatsu, *Corrosion of silicon nitride ceramics under hydrothermal conditions*. J. Mater. Sci., 1991. **26**(7): S. 1749-1754.
217. M. Herrmann, J. Schilm, G. Michael, J. Meinhardt und R. Flegler, *Corrosion of silicon nitride materials in acidic and basic solutions and under hydrothermal conditions*. J. Eur. Ceram. Soc., 2003. **23**(4): S. 585-594.

218. D. Rai, Y. Xia, N. J. Hess, D. M. Strachan und B. P. McGrail, *Hydroxo and Chloro Complexes/Ion Interactions of  $\text{Hf}^{4+}$  and the Solubility Product of  $\text{HfO}_2$  (am)*. J. Solution Chem., 2001. **30**(11): S. 949-967.
219. R. O. Fournier und J. J. Rowe, *The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures*. Am. Mineral., 1977. **62**(9/10): S. 5.
220. F. F. Lange, G. L. Dunlop und B. I. Davis, *Degradation During Aging of Transformation-Toughened  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  Materials at 250°C*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**(3): S. 237-240.
221. K. Kobayashi, H. Kuwajima und T. Masaki, *Phase change and mechanical properties of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  solid electrolyte after ageing*. Solid State Ionics, 1981. **3-4**: S. 489-493.
222. T. Sato, T. Endo, M. Shimada, T. Mitsudome und N. Otabe, *Hydrothermal corrosion of magnesia partially-stabilized zirconia*. J. Mater. Sci., 1991. **26**(5): S. 1346-1350.
223. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo und M. Shimada, *Transformation of Yttria-Doped Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  Polycrystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**(12): S. C320-C322.
224. T. Sato und M. Shimada, *Transformation of Yttria-Doped Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  Polycrystals by Annealing in Water*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**(6): S. 356-356.
225. T. Sato, S. Ohtaki und M. Shimada, *Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air*. J. Mater. Sci., 1985. **20**(4): S. 1466-1470.
226. C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder und J. Tucker, *Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate*. J. Phys. Chem., 1974. **78**(26): S. 2673-2677.
227. G. Lucovsky und J. G. B. Rayner, *Microscopic model for enhanced dielectric constants in low concentration  $\text{SiO}_2$ -rich noncrystalline Zr and Hf silicate alloys*. Appl. Phys. Lett., 2000. **77**(18): S. 2912-2914.
228. F. Farges, C. W. Ponader und G. E. Brown Jr, *Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: I. Zirconium at trace levels*. Geochim. Cosmochim. Ac., 1991. **55**(6): S. 1563-1574.
229. P. Salas, J. A. Wang, H. Armendariz, C. Angeles-Chavez und L. F. Chen, *Effect of the Si/Zr molar ratio on the synthesis of Zr-based mesoporous molecular sieves*. Mater. Chem. Phys., 2009. **114**(1): S. 139-144.
230. C.-S. Park, M.-H. Kim und C. Lee, *A theoretical approach for the thermal expansion behavior of the particulate reinforced aluminum matrix composite Part I: A thermal expansion model for composites with mono-dispersed spherical particles*. J. Mater. Sci., 2001. **36**(14): S. 3579-3587.
231. A. K. Costa und S. S. Camargo Jr, *Properties of amorphous SiC coatings deposited on WC-Co substrates*. Mater. Res., 2003. **6**: S. 39-42.
232. P. Colombo, V. Sglavo, E. Pippel und J. Woltersdorf, *Joining of reaction-bonded silicon carbide using a preceramic polymer*. J. Mater. Sci., 1998. **33**(9): S. 2405-2412.
233. B. Kühn und R. Schadrack, *Thermal expansion of synthetic fused silica as a function of OH content and fictive temperature*. J. Non-Cryst. Solids, 2009. **355**(4-5): S. 323-326.
234. B. Ohnysty und F. K. Rose, *Thermal Expansion Measurements on Thoria and Hafnia to 4500°F*. J. Am. Ceram. Soc., 1964. **47**(8): S. 398-400.
235. J. Wang, H. P. Li und R. Stevens, *Hafnia and Hafnia-Toughened Ceramics*. J. Mater. Sci., 1992. **27**(20): S. 5397-5430.

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2-1:</b> YAJIMA-Prozess zur Darstellung von Siliciumcarbid. Im Gegensatz zur Festkörpersynthese erlaubt die Polymer-Route die Herstellung von Fasern. ....	5
<b>Abbildung 2-2:</b> Die PDC-Route zur Darstellung von amorphem SiCN und SiOC. Der unterschiedliche Aufbau der einzelnen Polymere führt zu einer anderen Mikrostruktur. Die elementare Zusammensetzung kann vor allem durch die Seitenketten R beeinflusst werden.....	6
<b>Abbildung 2-3:</b> Viskosität und Kriechraten für Si(B)CN und Referenzmaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	9
<b>Abbildung 2-4:</b> Temperaturabhängigkeit des E-Moduls für Siliciumoxynitride und –nitrid. Zusätzlich sind die E-Modul-Werte für SiOC und amorphes Silica gezeigt. ....	10
<b>Abbildung 3-1:</b> Temperaturprogramm zur Vernetzung des (Hf-modifizierten) HTT 1800 und Cyclotrisilazan.....	17
<b>Abbildung 3-2:</b> Das für die Pyrolyse von (modifizierten) Polysiloxanen und -silazanen gewählte Temperaturprogramm.....	18
<b>Abbildung 3-3:</b> Das für die Auslagerung von (modifizierten) Polysiloxanen und -silazanen gewählte Temperaturprogramm.....	20
<b>Abbildung 3-4:</b> Für die hydrothermalen Korrosionsversuche verwendeten Autoklaven samt Teflon-Halterung für die keramischen Materialien. ....	26
<b>Abbildung 3-5:</b> Seitenansicht der Apparatur zeigt das Ofensystem und die Platzierung der zu messenden Probe. Die Draufsicht der Apparatur zeigt die Anordnung des Lasersystems und die Anordnung der Heizelemente. ....	27
<b>Abbildung 4-1:</b> Die Modellverbindungen Tetramethyldisilazan (DS1), Hexamethyldisilazan (DS2) und Tetramethyldivinylidisilazan (DS3) zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.....	30
<b>Abbildung 4-2:</b> Mögliche Reaktionen von Hf-Butoxid mit Polysilazanen. ....	31
<b>Abbildung 4-3:</b> COSY Spektrum von Tetramethyldisilazan mit Hafniumbutoxid im Volumenverhältnis 70 : 30 nach 144 h Reaktionszeit. ....	32
<b>Abbildung 4-4:</b> NMR-Spektren vom Reaktionsgemisch (DS1) : Hf(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> der Zusammensetzung 70 : 30 nach 4.5 h ( <sup>29</sup> Si-DEPT und <sup>13</sup> C-DEPT).....	33
<b>Abbildung 4-5:</b> NMR-Spektren vom Reaktionsgemisch (DS1) : Hf(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> der Zusammensetzung 70 : 30 nach 171 h ( <sup>29</sup> Si-DEPT und <sup>13</sup> C-DEPT).....	34
<b>Abbildung 4-6:</b> <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von nicht modifiziertem HTT 1800 (unten) und Hf-modifiziertem HTT 1800 (oben). ....	35
<b>Abbildung 4-7:</b> <sup>29</sup> Si-DEPT Spektrum von reinem HTT 1800 und mit Hafniumbutoxid modifiziertem HTT 1800... ..	36
<b>Abbildung 4-8:</b> <sup>1</sup> H-NMR Spektrum des reinen Cyclotrisilazans und des Hf-modifizierten Cyclotrisilazans. ....	37
<b>Abbildung 4-9:</b> Infrarotspektren von a) Hf(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> , b) HTT 1800 und c, d) Alkoxid modifiziertes HTT 1800 mit einem Volumenverhältnis von HTT 1800 zu Hafniumbutoxid von 70:30 (b) und 50:50 (c). ....	38
<b>Abbildung 4-10:</b> Ramanspektren von a) HTT 1800 und b, c) Alkoxid modifiziertes HTT 1800 mit einem Volumenverhältnis von HTT 1800 zu Hafniumbutoxid von 70:30 (b) und 50:50 (c). ....	39
<b>Abbildung 4-11:</b> Infrarotspektren von a) Cyclotrisilazan und b) Alkoxid modifiziertes Cyclotrisilazan mit einem Volumenverhältnis von 70:30. ....	40
<b>Abbildung 4-12:</b> Reaktion von Hafniumbutoxid mit HTT 1800 und Cyclotrisilazan. ....	42
<b>Abbildung 4-13:</b> Röntgendiffraktogramme von Hf-modifiziertem Polysilazan und Cyclotrisilazan nach der Pyrolyse unter Argon bei 1300 °C.. ....	43
<b>Abbildung 4-14:</b> REM Rückstreubilder von Hafnium modifiziertem HTT 1800 (a) und Cyclotrisilazan (b) nach der Pyrolyse bei 1100 °C [106]. ....	44
<b>Abbildung 4-15:</b> TEM Hellfeld-Aufnahmen von SiCN nach der Pyrolyse bei 1100 °C, abgeleitet von HTT 1800 (a, c) und von Cyclotrisilazan (b, d).. ....	44
<b>Abbildung 4-16:</b> Röntgendiffraktogramme von Hf-modifiziertem Polysilazan und Cyclotrisilazan nach der Auslagerung unter Argon bei 1600 °C für 5 h. ....	45
<b>Abbildung 4-17:</b> REM Rückstreubilder von Bruchflächen an Hafnium modifizierten PDCs ausgelagert bei 1600 °C auf Basis von (a) HTT 1800 und (b) Cyclotrisilazan.....	46

<b>Abbildung 4-18:</b> Mögliche molekulare Strukturen von Cyclotrisilazan (links) und HTT 1800 (rechts) als Modell zur Beschreibung der unterschiedlichen Verteilung an Hafnium. ....	47
<b>Abbildung 4-19:</b> Röntgendiffraktogramme von SiCN auf Basis von HTT 1800 nach Auslagerung bei 1400 °C für 5 h in Abhängigkeit des Gehalts an Hafniumalkoxid im Reaktionsgemisch vor der Vernetzung. ....	48
<b>Abbildung 4-20:</b> Ramanspektroskopie von SiHfCNO basierend auf Hf-modifiziertem HTT 1800 nach der Auslagerung bei 1400 °C und 1600 °C.....	49
<b>Abbildung 4-21:</b> Im cyclisch aufgebauten Polysilazan HTT 1800 existieren zwei Strukturelemente, die im Verhältnis 80 : 20 (n : m) vorliegen.....	51
<b>Abbildung 4-22:</b> Allgemeines Schema zur Beschreibung der Polymer-Keramik-Umwandlung von Polyhydridomethylsilazan und Polyvinylsilazan zu SiCN.....	52
<b>Abbildung 4-23:</b> Thermogravimetrie (TG) von Polysilazan (HTT 1800) und DTG (erste Ableitung der TG) modifiziert mit 30 vol.-% Hf(OnBu) <sub>4</sub> .....	53
<b>Abbildung 4-24:</b> Mögliche Reaktionsmechanismen während des Vernetzungsvorganges von HTT 1800 bis etwa 350 °C.. ....	53
<b>Abbildung 4-25:</b> <sup>29</sup> Si MAS NMR Spektren von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan HTT 1800 pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen unter Argon [118]. ....	54
<b>Abbildung 4-26:</b> Transaminierungsreaktionen, die zum Abbau der SiC <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zentren führen [118].....	55
<b>Abbildung 4-27:</b> Reaktionsmechanismen, die insbesondere zur Bildung von SiN <sub>3</sub> O und SiO <sub>4</sub> führen.....	56
<b>Abbildung 4-28:</b> Anteil gemischter Si-Zentren in Abhängigkeit der Temperatur.....	58
<b>Abbildung 4-29:</b> <sup>13</sup> C MAS NMR Spektren von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan HTT 1800 pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen. ....	60
<b>Abbildung 4-30:</b> Ramanspektren der bei 1100 °C und 1300 °C pyrolysierten, Hf-modifizierten Polysilazane. ....	61
<b>Abbildung 4-31:</b> Mittels ATR unter Argon gemessene Infrarotspektren der bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten, Hf-modifizierten Polysilazan Proben.....	61
<b>Abbildung 4-32:</b> TEM-Aufnahmen von pyrolysiertem, mit Hafniumalkoxid modifizierten Polysilazan bei (a) 800 °C und (b) 900 °C. ....	62
<b>Abbildung 4-33:</b> <sup>29</sup> Si MAS-NMR-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten und mit Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan abgeleiteten Keramiken. ....	63
<b>Abbildung 4-34:</b> <sup>13</sup> C MAS-NMR-Spektren, der bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten, aus mit Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan abgeleiteten Keramiken. ....	65
<b>Abbildung 4-35:</b> Ramanspektren der bei 400 °C bis 1300 °C pyrolysierten, Hf-modifizierten Cyclotrisilazan Proben. ....	66
<b>Abbildung 4-36:</b> Strukturelemente des WACKER Belsil PMS MK.. ....	68
<b>Abbildung 4-37:</b> Das mit Hafnium-n-butoxid modifizierte Polysiloxan ist nach der Vernetzung bei 180 °C und Formgebung transluzent.....	69
<b>Abbildung 4-38:</b> FT-IR Spektren von Polymethylsilsesquioxan (PMS) als auch mit 10 Vol.-% und 30 Vol.-% modifiziertem Polymethylsilsesquioxan (10HfOR_PMS und 30HfOR_PMS). ....	70
<b>Abbildung 4-39:</b> Kondensationsreaktionen während der Vernetzung des Hafniumalkoxid modifizierten PMS... ..	71
<b>Abbildung 4-40:</b> Thermogravimetrie (TG) von Polymethylsilsesquioxan (PMS) und TG wie auch DTG (erste Ableitung der TG) von PMS modifiziert mit 10 vol.-% Hf(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> (10HfOR_PMS). ....	71
<b>Abbildung 4-41:</b> Thermogravimetrische Analyse und Massenspektrometrie QMID Ionenströme (QMID: Quasi Multiple Ion Detection) von Polymethylsilsesquioxan modifiziert mit 10 vol.-% Hf(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> .....	73
<b>Abbildung 4-42:</b> TG an mit Hf-modifizierten PMS mit unterschiedlichen Gehalten an Hf-Butoxid.....	74
<b>Abbildung 4-43:</b> <sup>29</sup> Si MAS NMR Spektren von Polymethylsilsesquioxan modifiziert mit 10 vol.-% Hf(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> . ....	75
<b>Abbildung 4-44:</b> <sup>13</sup> C-MAS-NMR Spektren von Polymethylsilsesquioxan modifiziert mit 10 vol.-% Hf(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> (wie synthetisiert bei RT) und nach Pyrolyse bei 800 °C).. ....	76
<b>Abbildung 4-45:</b> Anteile der detektierten Silicium-Zentren SiO <sub>x</sub> C <sub>4-x</sub> in Hf-modifiziertem PMS (10HfOR_PMS) in Abhängigkeit von der Temperatur.. ....	81
<b>Abbildung 4-46:</b> Schema zur Erklärung der Bildung von SiO <sub>4</sub> Zentren ausgehend von SiO <sub>3</sub> C(Hf).....	82
<b>Abbildung 4-47:</b> XRD (Cu-Kα) von SiOC / HfO <sub>2</sub> pyrolysiert bei Temperaturen von 800 °C und 1450 °C (a) und nach Auslagerung bei 1300 °C für 5 h (b).. ....	84

<b>Abbildung 4-48:</b> Rasterelektronenmikroskopie an SiHfOC (30HfOR_PMS) nach der Pyrolyse bei 1300 °C. ....	85
<b>Abbildung 4-49:</b> Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen von 30HfOR_PMS und anschließender Pyrolyse bei 1100 °C. ....	86
<b>Abbildung 4-50:</b> Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie Abbildungen von HfO <sub>2</sub> Präzipitaten in SiHfOC (30HfOR_PMS) nach der Pyrolyse bei 1300 °C. ....	86
<b>Abbildung 4-51:</b> Transmissionselektronenmikroskopie von Hafniumalkoxid modifiziertem PMS (30 vol.-%) ausgelagert bei 1300 °C. ....	87
<b>Abbildung 4-52:</b> Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE) von SiHfOC mit einem Gehalt von 30 vol.-% im Startmaterial, ausgelagert bei 1300 °C. ....	88
<b>Abbildung 4-53:</b> Aufnahmen des Transmissionselektronenmikroskops von SiOC/HfO <sub>2</sub> keramischen Nanokompositen (a) ausgelagert bei 1100 °C (10HfOR_PMS) und (b) bei 1300 °C (30HfOR_PMS) .....	89
<b>Abbildung 4-54:</b> Röntgendiffraktogramme bei 1300 °C und 1400 °C pyrolysierter SiHfOC keramischer Nanokomposite mit unterschiedlichem Hf-Gehalt.....	90
<b>Abbildung 4-55:</b> Ramanspektrum von SiHfOC (10HfOR_PMS) nach der Auslagerung bei 1600 °C für 5 h unter Argon. ....	90
<b>Abbildung 4-56:</b> Schema zur Darstellung der bei verschiedenen Temperaturen ablaufenden Reaktionen. ....	92
<b>Abbildung 4-57:</b> HRTEM Aufnahmen von SiOC / HfO <sub>2</sub> (30HfOR_PMS) ausgelagert bei 1600 °C für 5 h. ....	92
<b>Abbildung 4-58:</b> Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen von 30HfOR_PMS nach der Auslagerung bei 1600 °C für 5 h. ....	94
<b>Abbildung 4-59:</b> Hochtemperatur-Thermogravimetrie (HT-TG) von Hf-modifiziertem Siliciumoxycarbid (30HfOR_PMS) bis 2000 °C (oben) in Argon. ....	95
<b>Abbildung 4-60:</b> Das Röntgendiffraktogramm des SiHfOC (30HfOR_PMS) nach der HT-Thermogravimetrie bei 2000 °C zeigt, dass sich fast ausschließlich m-HfO <sub>2</sub> gebildet hat.....	96
<b>Abbildung 4-61:</b> Sinterkurven für das HP-SiOC und HP-SiHfOC.....	98
<b>Abbildung 4-62:</b> Rasterelektronenmikroskopie an heißgepressten SiOC und SiHfOC. ....	100
<b>Abbildung 4-63:</b> Röntgendiffraktogramme heißgepresster Siliciumoxycarbide. ....	101
<b>Abbildung 4-64:</b> Röntgendiffraktogramme der Oberseite heißgepresster, Hf-modifizierter Siliciumoxycarbide nach 5 h Auslagerung unter Argon für verschiedene Temperaturen. ....	102
<b>Abbildung 4-65:</b> Röntgendiffraktogramme der Unterseite heißgepresster, Hf-modifizierter Siliciumoxycarbide nach 5 h Auslagerung unter Argon für verschiedene Temperaturen. ....	103
<b>Abbildung 4-66:</b> Phasendiagramm des binären Systems SiO <sub>2</sub> – ZrO <sub>2</sub> (links) und SiO <sub>2</sub> – HfO <sub>2</sub> (rechts). ....	104
<b>Abbildung 4-67:</b> Rasterelektronenmikroskopie an HP-SiHfOC nach fünfstündiger Auslagerung bei 1500 °C und 1600 °C der Unterseite. ....	105
<b>Abbildung 4-68:</b> Kriechkurven von SiOC und SiHfOC für verschiedene Lasten. ....	106
<b>Abbildung 4-69:</b> Auftragung nach Arrhenius für SiOC und SiHfOC für verschiedene Lasten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. ....	108
<b>Abbildung 4-70:</b> Die Viskosität von SiOC und SiHfOC in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	110
<b>Abbildung 4-71:</b> Elastizitätsmodul von SiOC und SiHfOC als Funktion der Temperatur.....	112
<b>Abbildung 4-72:</b> Ein idealisierter Kriech- und Erholungszyklus und die Gegenüberstellung mit dem bei 1250 °C gemessenen Kriech- und Erholungszyklus von SiOC .....	113
<b>Abbildung 4-73:</b> Bestimmung des für die Kriecherholung charakteristischen Moduls bei verschiedenen Temperaturen für SiOC und SiHfOC. ....	115
<b>Abbildung 4-74:</b> Modell der Nanostruktur von SiOC nach SAHA et al. und WIDGEON et al.....	118
<b>Abbildung 4-75:</b> TEM Aufnahmen von HP-SiHfOC zeigen homogen dispergierte Nanopartikel von HfO <sub>2</sub> mit einem ungefähren Durchmesser von 20 nm (links) .....	123
<b>Abbildung 4-76:</b> Der Viskositätsverlauf von reinem Siliciumoxycarbid und amorphen Siliciumdioxid in Abhängigkeit der Temperatur als Arrhenius-Auftragung.....	124
<b>Abbildung 4-77:</b> <sup>29</sup> Si-DEPT-Spektren von SiHfOC und SiOC, heißgepresst bei 1600 °C. ....	125
<b>Abbildung 4-78:</b> Nach der hydrothermalen Korrosion gemessener oberflächenspezifischer Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerungszeit für SiHfOC. ....	130

<b>Abbildung 4-79:</b> Auftragung der Korrosionsraten $k_T$ von SiOC und SiHfOC in Abhängigkeit der reziproken Temperatur nach Arrhenius. ....	131
<b>Abbildung 4-80:</b> Herausgelöste Menge an Silicium ( $\text{mg} / \text{cm}^2$ ) in SiHfOC relativ zur Oberfläche in Abhängigkeit der Korrosionszeit. ....	133
<b>Abbildung 4-81:</b> Röntgendiffraktogramme von HP-SiHfOC vor und nach der hydrothermalen Korrosion .....	135
<b>Abbildung 4-82:</b> SE-Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von SiOC [122] und SiHfOC im Querschnitt nach Korrosion bei 250 °C und 100 h. ....	136
<b>Abbildung 4-83:</b> Längenänderung relativ zur Ursprungslänge in Abhängigkeit der Temperatur für heißgepresstes SiOC und SiHfOC mit 30 Vol.-% Hafniumalkoxid im Startmaterial. ....	137
<b>Abbildung 4-84:</b> Mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführte Dilatometrie-Messung von SiHfOC. ....	138
<b>Abbildung 4-85:</b> Auftragung nach MOYNIHAN gemäß Gleichung (4.31). Die Aktivierungsenergie des Glasübergang für SiHfOC beträgt $436 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ....	139
<b>Abbildung 4-86:</b> Längenänderung relativ zur Ursprungslänge in Abhängigkeit der Temperatur für heißgepresstes SiHfOC (nach einer unterschiedlichen Anzahl an Zyklen n). ....	140
<b>Abbildung 6-1:</b> Die Modellverbindungen Tetramethyldisilazan (DS1), Hexamethyldisilazan (DS2) und Tetramethyldivinylsilazan (DS3) zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus. ....	147



## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2-1:</b> Standardbildungsenthalpie aus den Elementen bzw. aus den kristallinen, binären Verbindungen und Kohlenstoff ( $\text{SiO}_2$ und $\text{SiC}$ für $\text{SiOC}$ ; $\text{Si}_3\text{N}_4$ und $\text{SiC}$ für $\text{SiCN}$ ) für eine $\text{SiCN}$ und zwei $\text{SiOC}$ Keramiken, jeweils pyrolysiert bei 1100 °C in inerter Atmosphäre [47].	8
<b>Tabelle 3-1:</b> Temperaturprogramm während des Heißpressens von Siliciumoxycarbid und $\text{SiHfOC}$ .	20
<b>Tabelle 4-1:</b> Intensitätsverhältnisse der FT-IR Absorptionsbanden von Si-H und N-H bezogen auf die Absorptionsbande von Methyl für reines HTT 1800 und Hf-modifiziertes HTT 1800.	39
<b>Tabelle 4-2:</b> Intensitätsverhältnisse der Raman Absorptionsbanden von Si-H und N-H bezogen auf die Absorptionsbande von Methyl für reines HTT 1800 und Hf-modifiziertes HTT 1800.	40
<b>Tabelle 4-3:</b> $^{29}\text{Si}$ MAS-NMR chemische Verschiebungen und Anteile der jeweiligen Zentren von $\text{Si}_x\text{N}_{4-x}$ und $\text{SiN}_x\text{O}_{4-x}$ von Hafniumalkoxid modifiziertem Polysilazan HTT 1800, pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen bis 1100 °C.	57
<b>Tabelle 4-4:</b> Die Anteile an Sauerstoff und Stickstoff in Gewichtsprozent für Hafniumalkoxid modifiziertes Polysilazan, pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen.	58
<b>Tabelle 4-5:</b> Berechnung der Phasenzusammensetzung für Hafnium modifiziertes Polysilazan, pyrolysiert bei 1100 °C. Angenommen wird eine vollständige Phasenseparation, gemischte Bindungen werden nicht berücksichtigt.	59
<b>Tabelle 4-6:</b> $^{29}\text{Si}$ MAS-NMR chemische Verschiebungen und Anteile der jeweiligen Zentren $\text{Si}_x\text{N}_{4-x}$ und $\text{SiN}_x\text{O}_{4-x}$ von mit Hafniumalkoxid modifiziertem Cyclotrisilazan, pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen bis 1300 °C.	64
<b>Tabelle 4-7:</b> Chemische Zusammensetzung von Polymethylsilsesquioxan modifiziert mit 10 vol.-% und 30 vol.-% Hafniumalkoxid und pyrolysiert bei verschiedenen Temperaturen. Das bei 800 °C und 1000 °C pyrolysierte Hf-modifizierte PMS enthält noch 1.43 w.-% bzw. 0.49 w.-% Wasserstoff.	78
<b>Tabelle 4-8:</b> Intensitätsverhältnisse der gemischten Bindungen $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	79
<b>Tabelle 4-9:</b> Prozentualer Anteil an $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$ Tetraedern kalkuliert mit Hilfe von Gleichung (4.1) für das aus der Elementaranalyse bestimmte O/Si-Verhältnis. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass eine statistische Verteilung von Si-O und Si-C Bindungen vorliegt – analog zu [149].	80
<b>Tabelle 4-10:</b> Volumenschumpfung, archimedische Dichte und offene Porosität von $\text{SiOC}$ / $\text{HfO}_2$ keramischen Nanokompositen pyrolysiert bei 1100 °C.	83
<b>Tabelle 4-11:</b> Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt für 10HfOR_PMS nach der Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen. In beiden Fällen bleiben die Werte nahezu konstant.	91
<b>Tabelle 4-12:</b> Massenverlust von PMS und Hf-modifiziertem PMS unterschiedlichen Gehalts nach der Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen für 5 h.	93
<b>Tabelle 4-13:</b> Geometrische und archimedische Dichte und die daraus berechneten Porositätswerte für $\text{SiOC}$ und $\text{SiHfOC}$ .	100
<b>Tabelle 4-14:</b> Massenänderung heißgepresster Siliciumoxycarbide nach Auslagerung für 5 h bei 1500 °C und 1600 °C. Gemessen wurde außerdem noch die prozentuale Änderung der Probendicke und –breite. Die 100 % Änderung für das HP-SiOC bedeutet fehlende Formstabilität der Keramik.	102
<b>Tabelle 4-15:</b> Die Kriechraten in $\text{s}^{-1}$ in Abhängigkeit der gewählten Belastung für verschiedene Temperaturen	107
<b>Tabelle 4-16:</b> Spannungsexponenten für $\text{SiOC}$ und $\text{SiHfOC}$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Exponenten aus der NORTON-Gleichung sind ungefähr eins, was viskoses Fließen bedeutet.	109
<b>Tabelle 4-17:</b> Glasübergangstemperaturen $T_g$ berechnet gemäß Gleichung (4.10). Die Berechnung unter Annahme, dass die Viskosität am Glasübergang $10^{12} \text{ Pa} \times \text{s}$ bzw. $10^{12.6} \text{ Pa} \times \text{s}$ beträgt.	111
<b>Tabelle 4-18:</b> Chemische Zusammensetzung der heißgepressten Siliciumoxycarbide.	111
<b>Tabelle 4-19:</b> Formfaktor F als Verhältnis des axialen Verhältnisses sphäroidaler Partikel.	117
<b>Tabelle 4-20:</b> Domänengröße von amorphem Silica für $p = 0.25$ .	119
<b>Tabelle 4-21:</b> Die dem Modell zugeführten Parameter zur theoretischen Berechnung der Aktivierungsenergie von $\text{SiHfOC}$ im Temperaturbereich von 1100 °C – 1300 °C. [ $Q_{\text{exp}}$ = experimentell bestimmte Aktivierungsenergie, $Q_{\text{mod}}$ = theoretisch ermittelter Wert für die Aktivierungsenergie].	122
<b>Tabelle 4-22:</b> Aus Gleichung (4.29) und (4.30) berechnete Diffusionskoeffizienten und nach 3 h zurückgelegte Wegstrecke des diffundierenden Teilchens (Si) in a- $\text{SiO}_2$ im Temperaturbereich von 1100 °C - 1300 °C.	126

<b>Tabelle 4-23:</b> Massenverlust relativiert auf die Oberfläche ( $\text{mg cm}^{-2}$ ) von Siliciumoxycarbid und des Hf-modifizierten keramischen Nanokomposits nach hydrothormaler Korrosion, durchgeführt bei verschiedenen Temperaturen und Auslagerungszeiten.....	129
<b>Tabelle 4-24:</b> Korrosionsraten des Siliciumoxycarbids und des Hf-modifizierten keramischen Nanokomposits SiHfOC..	131

## Nomenklatur

### Abkürzungen

BSE	Back Scattered Electron	Rückstreuelektron
CP	Cross-Polarisation	Kreuzpolarisation
CTE	Coefficient of Thermal Expansion	Ausdehnungskoeffizient
CVD	Chemical Vapor Deposition	Chemische Gasphasenabscheidung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	Störungsfreie Verstärkung durch Polarisationstransfer
DFT	Density Functional Theory	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Elemental Analysis	Elementaranalyse
EDX	Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Elektronenenergieverlustspektroskopie
FAST	Field-Assisted Sintering Technology	Feldunterstützte Sinteranlage
(F)FT	(Fast) Fourier Transform	(Schnelle) Fourier-Transformation
HP	Hot Pressed / Hot Press	Heißgepresst / Heißpresse
HT	High Temperature	Hochtemperatur
IR	Infrared	Infrarot
MAS	Magic-Angle-Spinning	Rotation um magischen Winkel
MS	Mass Spectrometry	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Kernspinresonanzspektroskopie
PMS	Polymethylsilsesquioxane	Polymethylsilsesquioxan
QMID	Quasi Multiple Ion Detection	Vielfach-Quasimolekülonen Detektion
RMC	Reverse Monte-Carlo	Inverse Monte-Carlo Simulation
RT	Room Temperature	Raumtemperatur
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Feinbereichsbeugung
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering	Kleinwinkelstreuung

SE	Secondary Electron	Sekundärelektron
REM	Scanning Electron Microscopy	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmission Electron Microscopy	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetry	Thermogravimetrie
XRD	X-Ray Diffraction	Röntgenbeugung

## Verwendete Symbole

$\alpha$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient [ $K^{-1}$ ]
$\beta$	Aufheizrate / Abkühlrate [ $K\ h^{-1}$ ]
B	Konstante der NORTON Gleichung [Einheit abhängig von Spannungsexponenten n]
c	Konstante zur Berechnung der effektiven Viskosität in Abhängigkeit von P
d	Domänengröße [nm]
D	Diffusionskoeffizient [ $cm^2\ s^{-1}$ ]
$D_V$	Domänengrößenverhältnis
$\dot{\epsilon}$	Kriechrate [ $s^{-1}$ ]
$\epsilon_e$	Elastische Dehnung
$\epsilon_p$	Plastische Dehnung
$\epsilon_r$	Durch Kriecherholung wiederhergestellte Verformung
$\dot{\epsilon}_s$	Plastische Verformungsrate [ $s^{-1}$ ]
$\epsilon_u$	Nicht wiederherstellbare plastische Verformung
f	Volumenanteil der dispergierten Phase
F	Strukturfaktor
m	Exponent zur Berechnung der effektiven Viskosität in Abhängigkeit von F
n	Spannungsexponent in der NORTON GGIIIgleichung
$\eta$	Viskosität [ $Pa \times s$ ]
$\eta_0$	Effektive Viskosität [ $Pa \times s$ ]
p	Parameter zur Beschreibung der Phasenzusammensetzung in SiOC
P	Porosität [Vol.-%]

Q	Aktivierungsenergie [ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]
$\sigma$	Last [MPa]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$\nu$	Poissonzahl
$\langle x^2 \rangle$	Mittlerer Diffusionsweg [ $\text{cm}^2$ ]

## Publikationen

Im Rahmen dieser Promotion sind die folgenden Arbeiten zur Veröffentlichung erschienen oder eingereicht:

1. **B. Papendorf**, et al., *Strong Influence of Polymer Architecture on the Microstructural Evolution of Hafnium-Alkoxide-Modified Silazanes upon Ceramization*. Small, 2011. **7**(7): p. 970-978.
2. C. Linck, E. Ionescu, **B. Papendorf**, et al., *Corrosion Behavior of Silicon oxycarbide-based Ceramic Nanocomposites under hydrothermal conditions*. Int. J. Mater. Res., 2012. **103**(1): p. 1-9.
3. E. Ionescu, **B. Papendorf**, et al., *Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part II: Stability Toward Decomposition and Microstructure Evolution at  $T > 1000^\circ\text{C}$* . J. Amer. Ceram. Soc., 2010. **93**(6): p. 1774-1782.
4. E. Ionescu, **B. Papendorf**, et al., *Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part I: Phase and Microstructure Evolution During the Ceramization Process*. J. Amer. Ceram. Soc., 2010. **93**(6): p. 1783-1789.
5. E. Ionescu, **B. Papendorf**, et al., *Phase Separation of a Hafnium Alkoxide-Modified Polysilazane upon Polymer-to-Ceramic Transformation - A Case Study*. J. Eur. Ceram. Soc., 2011. DOI: **10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.003**

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Disperse Feststoffe angefertigt.

**Herrn Prof. RIEDEL** möchte ich danken, dass er mir die Gelegenheit gegeben hat, in seinem Fachgebiet meine Promotion durchzuführen.

**Herrn Prof. KLEEBE** danke ich für die Übernahme des Korreferats. Außerdem bedanke ich mich herzlich für die TEM-Aufnahmen meiner Proben und seine stetige Unterstützung.

Meinen Dank muss ich auch **Herrn Prof. SAJGALIK** aussprechen, der mir im Rahmen des DAAD ermöglichte, Auslandserfahrung zu sammeln und die Parameter zum Heißpressen zu optimieren.

Herrn **Prof. Klaus MÜLLER** und **Frau Dr. Fabrizia POLI** danke ich für die MAS-NMR-Messungen an den Polysiloxan-abgeleiteten Keramiken. Die MAS-NMR-Messungen der Polysilazan-abgeleiteten Keramiken hat **Herr Dr. Hergen BREITZKE** durchgeführt. Ihm danke ich nicht nur für die Durchführung der Messungen, sondern auch für die Diskussionen rund um das Thema Festkörper-NMR.

Bei **Herrn Dr. Emanuel IONESCU** bedanke ich mich in aller Form für die stetige Anleitung und Hilfestellung. Ohne ihn wäre mir auch die Einarbeitung in die neue Materie „Polymer-abgeleitete Keramiken“ wohl schwerer gefallen.

Bei **Herrn Dr. Olivier GUILLON** bedanke ich mich zum einen für die Durchführung der Druckkriechversuche und zum anderen bei der Hilfestellung zu dessen Auswertung.

**Katharina NONNENMACHER** danke ich für die Zeit und Geduld, die sie sowohl in die Präparation als auch in die TEM-Aufnahmen meiner Proben investiert hat.

Für ihren unermüdlichen Einsatz zur Thermoanalyse meiner Materialien (in Kombination mit MS und FT-IR) und die Einarbeitung zur selbstständigen Durchführung einer Heißgasextraktion bedanke ich mich herzlich bei **Claudia FASEL**.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei **Christoph LINCK**, meinem Projekt-Kollegen, der mir nicht nur wissenschaftlich stets zu Seite stand. Natürlich bedanke ich mich bei **allen anderen Arbeitskollegen** für die wunderbare Atmosphäre und meiner Familie für ihre Geduld und Unterstützung in jedweder Hinsicht.



## Curriculum Vitae

### Persönliche Daten

Name: Benjamin Papendorf  
Geburtstag: 23.01.1982  
Geburtsort: Hannover  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

### Schulausbildung

1995-2001: Bischöfliches Gymnasium Josephinum in Hildesheim  
Abschluss: Abitur

### Studium

2001-2007: Studium der Chemie an der Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität Hannover.  
Diplomarbeit im Fachgebiet Festkörper- und Materialchemie des Fachbereichs  
Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof.  
Dr. P. Behrens.  
„Mehrkernkomplexe in Koordinationspolymeren – Synthese und  
Charakterisierung“  
Abschluss: Diplom

### Promotion

seit 2008: Promotion im Fachgebiet Disperse Feststoffe des Fachbereichs Material- und  
Geowissenschaften der TU Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. R.  
Riedel.

### **Eidesstattliche Erklärung:**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommene Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Darmstadt, den .....

.....